Phys. Lab
Oberlin College Library.
Not to be Drawn

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 5. 1. März 1917. 18. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 6 am 18. März 1917.

INHALT:

Originalmitteilungen:

L. Vegard u. H. Schjelderup, Die Konstitution der Mischkristalle. S. 93.

A. Rubinowicz, Zur Quantelung der Hohlraumstrahlung. S. 96.

F. v. Hauer, Bemerkung zur Ionisierung der Gase durch Wärmebewegung. S. 98.

K. Uller, Widersprüche gegen die Wellenkinematik; ihre Auflösungen. I. S. 99.

K. Uller, Das Interferenzprinzip. S. 101.

Berichte:

A. Cohn, Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie vom 20. bis 22. Dezember in Berlin. S. 103.

Besprechungen:

W. Trabert, Meteorologie. S. 116.

Dem Andenken Werner Siemens. S. 116.

M. Grünberg, Verluste im Dielektrikum technischer Kondensatoren. S. 116.

Personalien. S. 116.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Konstitution der Mischkristalle.

Von L. Vegard und H. Schjelderup.

Wie bekannt, besitzen eine Reihe von Substanzen die Fähigkeit Mischkristalle zu bilden. Solche Substanzen sind gewöhnlich isomorph. Doch scheint die Verbindung zwischen Isomorphie und Mischbarkeit keine ganz einfache zu sein, und sie ist im Laufe der Zeit der Gegenstand vieler Diskussionen gewesen.

Einerseits findet man Stoffe, die einander kristallographisch fern stehen, die aber imstande sind Mischkristalle zu bilden, während anderseits unzweifelhaft isomorphe Substanzen diese Eigenschaft nicht oder nur für begrenzte Mischungsverhältnisse besitzen.

Auch in bezug auf die Konstitution der Mischkristalle sind die Meinungen geteilt gewesen.

Einige, wie Retgers[1]), fassen sie als Mischungen von rein mechanischer Art auf. Nach ihm muß man sich die Mischkristalle aus dünnen aufeinander gelagerten homogenen Schichten bestehend denken.

Nun haben aber Untersuchungen von Wulf[2]), Goßner[3]) und Tutton[4]) gezeigt, daß die Größe des Molekularvolumens für die Bildung der Mischkristalle eine entscheidende Rolle spielt. Es muß als eine notwendige Bedingung der Mischbarkeit betrachtet werden, daß die Molekularvolumina der beiden Stoffe nicht große Unterschiede aufweisen.

Dies und auch andere Verhältnisse, die für die Bildung und Eigenschaften der Mischkristalle maßgebend sind, haben Goßner zu der Annahme einer innigeren Verbindung der beiden Komponenten geführt.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, 554, 1889.
2) Zeitschr. f. Krist. **42**, 558, 1906.
3) Zeitschr. f. Krist. **43**, 130, 1907.
4) Crystalline Structure and Chemical Constitution. London 1910.

Obwohl aber Goßner wichtige Gründe für die Annahme einer solchen innigeren Verbindung gibt, kennen wir doch die Art dieser Verbindung nicht näher, und da wir nicht die Eigenschaften der Stoffe, wenn sie in sehr dünnen aufeinander gelagerten Schichten auftreten, so genau kennen, ist es auch nicht ausgeschlossen, daß eine Auffassung ähnlich derjenigen von Retgers den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen könne.

Mit Hilfe der experimentellen Mittel, die uns die Röntgenstrahlenanalyse zur Verfügung gestellt hat, ist es indessen jetzt möglich die Struktur der Mischkristalle näher zu erforschen.

Bauten sie sich durch eine Aufeinanderlagerung dünner homogener Schichten der beiden Stoffe auf, so müßte eine solche Konstitution durch den Charakter der Röntgenspektra dadurch erkennbar sein, daß jeder Stoff seine eigenen Maxima mit der für ihn charakteristischen Intensitätsverteilung geben müßte. Das Spektrum des Mischkristalls wäre als eine Superposition der Spektra der beiden Komponenten zu betrachten.

Die andere Möglichkeit dagegen, daß die Mischkristalle als einheitliche Kristalle reflektieren, würde bedeuten, daß die Atome der beiden Komponenten in dasselbe Atomgerüst hineingelagert wären. — In diesem Falle wäre es möglich, daß für gewisse Mischungsverhältnisse die Einlagerung von einer solchen Regelmäßigkeit wäre, daß für gewisse Netzebenen ganz neue Reflexionsmaxima auftreten könnten.

Mit der Absicht die Konstitution der Mischkristalle aufzuklären, haben wir im Physikalischen Institut in Christiania eine Reihe von Versuchen angefangen, und wollen im folgenden einen kurzen Bericht über die Bestimmung der Konstitution einiger Systeme geben.

Bei diesen Versuchen haben wir wie in

einigen früheren Arbeiten[1]), die Braggsche Reflektionsmethode in Anwendung gebracht.

Bis jetzt haben wir die folgenden vier Mischkristalle untersucht:

I. 3 Mol. KBr, 97 Mol. KCl
II. 50 „ „ „ 50 „ „
III. 89 „ „ „ 11 „ „
IV. 67,5 „ „ „ 32,5 „ NH_4Br.

Die Kristalle wurden nicht chemisch analysiert, sondern ihre Zusammensetzung wurde mit Hilfe der von A. Fock gegebenen Kurve[2]) aus der Konzentration der Lösung bestimmt. Dies Verfahren gibt für unsern jetzigen Zweck eine genügende Genauigkeit.

Eine Zusammenstellung der beobachteten Spektra ist in der folgenden Tabelle gegeben. Zum Vergleich sind auch die berechneten Winkel für die reinen Substanzen angeführt:

Substanz	Kristallebene		Intensitätsverteilung
KCl	(100)	5° 34′	normal
3 KBr, 97 KCl . .	(100)	5° 34′	66, 27, 9, 2,6
	(100)	5° 27′,5	16, 6, 2
50 KBr, 50 KCl .	(110)	7° 39′	13,5, 3,5
	(111)	4° 42′	2, 22 5, 0, 5
89 KBr, 11 KCl . .	(100)	5° 18′	24, 7,5, 1,8
KBr	(100)	5° 18′	normal
67,5 KBr, 32,5 NH_4Br	(100)	5° 17′	28, 12, 4, 1,5
NH_4Br, ...	(100)	5° 19′,5	normal

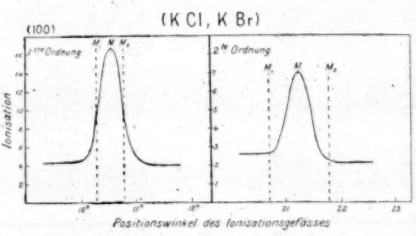
Aus den Zahlen der Tabelle sehen wir, daß die Mischkristalle wie einheitliche Kristalle reflektieren.

Die Flächen (100) und (110), für welche die reinen Komponenten eine normale Intensitätsverteilung geben, zeigen auch bei den Mischkristallen „normale" Spektra. Die Anordnung der Atome im Mischkristall muß also eine solche sein, daß die Netzebenen (100) und (110) gleichwertig und äquidistant sind.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich zwischen den Spektren des Mischkristalls II (Zusammensetzung: 50 Mol. KBr, 50 Mol. KCl) und den Spektren der beiden Komponenten.

Der Verschiedenheit der Molekularvolumina von KBr und KCl entspricht ein Unterschied der Reflexionswinkel, der im Vergleich mit dem möglichen Fehler der Winkelbestimmung ziemlich groß ist. Wäre der Mischkristall aus mechanisch aufeinandergelagerten Schichten der beiden Komponenten zusammengesetzt, müßte man also in seinem Spektrum jedes der beiden Spektra der Komponenten erkennen können. Für den Mischkristall würde man nicht einfache, sondern doppelte Maxima erhalten. — In den beobachteten Spektren finden wir aber keine doppelten, sondern nur einfache Maxima mit Reflexionswinkeln, die zwischen denjenigen der beiden Komponenten liegen.

Nun wäre es indessen denkbar, daß die beobachteten einfachen Maxima dadurch zustande kämen, daß die Maxima der einzelnen Komponenten nicht die für eine Trennung beider genügende Schärfe hätten. — Daß aber eine solche Deutung der Versuchsergebnisse ausgeschlossen ist, geht aus der Figur hervor. Die Kurven



geben die Variation des Ionisationsstroms als Funktion des Reflexionswinkels in der Nähe der Maxima von erster und zweiter Ordnung des Spektrums der Fläche (100). Die punktierten Linien geben die Lage, welche die Spektra der reinen Substanzen haben würden. M_1 und M_2 sind die Lagen der Maxima von KBr bzw. KCl. — Wir sehen sofort aus der Figur, daß die Maxima für den Mischkristall einfach sind. Wir können also das Spektrum des Mischkristalls nicht als eine Superposition der Spektra der beiden Komponenten betrachten.

Dies Ergebnis führt uns zur folgenden Vorstellung über die Konstitution der Mischkristalle:

Die Raumgitter der Kristalle der reinen Komponenten bauen sich aus einer bestimmten Anzahl von Elementargittern auf. In unserem Falle haben wir vier Elementargitter von Alkaliatomen und vier Elementargitter von Halogenatomen. In einem Mischkristall haben wir nun dieselbe Anzahl von Gittern jeder Atomgattung; aber die Elementargitter bestehen jetzt nicht mehr aus derselben Atomsorte, sondern einige Atome der einen Komponente sind durch entsprechende Atome der andern ersetzt. — Durch diese Substitution wird sich das Volumen des Elementargitters ändern. Die Molekularvolumina der beiden Komponenten gleichen sich unter der Wirkung der Atomkräfte (Kristallisationskräfte) aus. In unserm Falle muß sich also das Gitter von KCl ausdehnen, dasjenige von KBr dagegen sich zusammenziehen. Das Gleichgewicht bestimmt sich nach den Untersuchungen von Retgers in der Weise, daß sich das Vo-

1) L. Vegard, Phil. Mag. XXXI, p. 83, XXXII 65, 505, 1916.
2) Zeitschr. f. Kristall. 28, Heft 4 u. 5, 1897.

lumen annähernd additiv aus denjenigen der isomorphen Bestandteile zusammensetzt.

Es ist weiter eine Frage, wie sich die eingelagerten Atome anordnen. Es wäre ja denkbar, daß in gewissen Fällen eine solche Regelmäßigkeit der Anordnung entstehen könnte, daß dadurch neue Reflexionsmaxima aufträten.

Wäre dies der Fall, so sollte man erwarten, besonders einfache Verhältnisse in dem Falle zu bekommen, daß im gemischten Gitter eine gleiche Anzahl der beiden Atomsorten vorhanden wäre. Wir haben deshalb den Mischkristall $50\,KCl$, $50\,KBr$ sorgfältig untersucht, um möglichst neue Maxima, die einer größeren Gitterkonstante entsprächen, zu finden. Solche neuen Maxima haben wir aber vergebens gesucht.

In unserem Falle würde schon die einfachste regelmäßige und kubische Anordnung für gewisse Netzebenen neue Maxima geben.

Diese Anordnung würde darin bestehen, daß in den Punktreihen parallel den Koordinatenachsen (Seiten des Elementarkubus) die *Cl*- und *Br*-Atome regelmäßig abwechselten. Wäre die Seitenlänge des Elementargitters einer der reinen Komponenten a, so würde also der Mischkristall durch Elementargitter von annähernd der doppelten Seitenlänge aufgebaut, und zwar müßten 16 *Cl*- und 16 *Br*-Gitter ineinander gesteckt sein. — Die Anordnung der beiden Atomsorten wäre gleich. Wir brauchen deshalb nur die Anordnung der einen Gattung zu betrachten.

Je vier von den 16 Elementargittern setzen sich zu flächenzentrierten Raumgittern zusammen. Wir müssen also vier flächenzentrierte Gitter kubisch anordnen.

Vier Gitter werden kubisch angeordnet, wenn die vier Konstruktionspunkte die Ecken eines Tetraeders bilden. Wählen wir den Konstruktionspunkt eines der vier Gitter als Ursprung eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, so sind die gesuchten Konstruktionspunkte also durch die folgenden Koordinaten bestimmt:

$$(0,0,0),\left(\frac{a}{2},\frac{a}{2},0\right),\left(\frac{a}{2},0,\frac{a}{2}\right),\left(0,\frac{a}{2},\frac{a}{2}\right).$$

Für ein flächenzentriertes Gitter mit Seitenlänge a des Elementargitters wird die Gitterkonstante d einer Netzebene mit Indizes $(h\,k\,l)$ durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$d_e = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{1a}$$

(wenn h, k, l alle unpaarzählig sind),

$$d = \frac{\frac{a}{2}}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{1b}$$

(wenn nicht alle unpaarzählig sind).

Die Gitterkonstante eines flächenzentrierten Gitters mit Seitenlänge des Elementargitters (2a) wird dann:

$$d_e = \frac{2a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{2a}$$

(wenn h, k und l unpaarzählig), sonst

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}. \tag{2b}$$

In der betrachteten Richtung haben wir nun die Netzebenen der vier flächenzentrierten Gitter zu superponieren, und es fragt sich, wie dadurch die Gitterkonstanten geändert werden.

Wie sich die Netzebenen der vier Gitter zusammenlagern, sieht man am besten, wenn man die Konstruktionspunkte auf die Normale der Netzebenen projiziert. Die vier Projektionspunkte geben dann die gegenseitige Lage der Netzebenen der vier Raumgitter an.

Der eine Punkt fällt mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammen. Den Abstand von diesem Punkte zu den drei andern nennen wir d_0', d_0'' und d_0''' und bekommen

$$\left.\begin{aligned} d_0' &= \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\,\frac{h+k}{2} \\ d_0'' &= \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\,\frac{h+l}{2} \\ d_0''' &= \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\,\frac{k+l}{2} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Fall A: h, k, l, alle unpaarzählig:

Dann ist d_e durch Gleichung (2a) bestimmt und

$$h = 2n_1+1,\quad k = 2n_2+1,\quad l = 2n_3+1$$

$$d_0' = \frac{d_e}{2}(n_1+n_2+1)$$

$$d_0'' = \frac{d_e}{2}(n_1+n_3+1)$$

$$d_0''' = \frac{d_e}{2}(n_2+n_3+1).$$

Wie leicht zu beweisen ist, können die drei Größen in den Parenthesen nicht gleichzeitig alle paarzählig sein. Die Netzebenen der vier Gitter können deshalb nicht alle zusammenfallen.

Da d_0 jedesmal ein Multiplum von $\frac{d_e}{2}$ ist, können auch nicht die Ebenen sämtlicher vier Gitter alle getrennt auftreten.

Es gibt dann nur zwei Möglichkeiten: 1. Die Netzebenen der vier Gitter fallen paarweise zusammen. 2. Drei fallen zusammen, und eine liegt allein.

Im ersten Falle ist der Abstand zwischen

zwei gleichwertigen Netzebenen, also die Gitterkonstante:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Dies ist nach (1a) der Ausdruck für die Gitterkonstante einer der Komponenten.

Der Fall (1) ist aber nicht möglich. Denn in diesem Falle müßte eine der Parenthesen paarzählig sein, zwei unpaarzählig sein. Also könnte man setzen:

$$n_1 + n_2 + 1 = 2\alpha + 1$$
$$n_1 + n_3 + 1 = 2\beta + 1$$
$$n_2 + n_3 + 1 = 2\gamma$$

wo α, β, γ ganze Zahlen bedeuten. Durch Elimination von n bekommen wir aber:

$$n_2 - n_3 = 2(\alpha - \beta)$$
$$n_2 + n_3 + 1 = 2\gamma$$

oder es müßte $2n_2 = 2(\alpha - \beta + \gamma) + 1$ sein, was unmöglich ist.

Wir kommen also zu dem folgenden Resultat: Nur der Fall ist möglich, für welchen drei Netzebenen zusammenfallen und eine vereinzelt bleibt. Durch die Aufeinanderlagerung der vier flächenzentrierten Gitter wird die Gitterkonstante nicht geändert. Für alle Netzebenen mit Indizes h, k, l, die alle unpaarzählig sind, würde also die angenommene regelmäßige Anordnung für den Mischkristall die folgende Gitterkonstante geben:

$$d = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

während für dieselbe Ebene die Gitterkonstante der einen Komponente durch (1a) bestimmt ist.

Fall B: h, k, l sind nicht alle unpaarzählig. Als Indizes können nicht alle paarzählig sein. Von den drei Größen der Gleichung (3):

$$h + k,\ h + l,\ k + l$$

müssen deshalb zwei unpaarzählig und eine paarzählig sein. Durch die Zusammenlagerung der vier flächenzentrierten Gitter werden folglich die Gitterkonstanten halbiert, und wir bekommen für den Mischkristall den Ausdruck:

$$d_{hkl} = \frac{\frac{a}{2}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Wir gelangen demnach zu folgendem Satze:

Sehen wir von der Änderung des Molekularvolumens ab, so würde die angenommene regelmäßige Substitution von *Cl* durch *Br* die Gitterkonstanten aller derjenigen Reflexionsebenen unverändert lassen, für welche die Indizes h, k, l nicht alle unpaarzählig sind, sonst würde durch die Substitution eine Verdoppelung der Gitterkonstanten eintreten.

Von den von uns untersuchten Flächen ist es nur die (111)-Fläche, für welche eine Verdoppelung der Gitterkonstante eintreten sollte. Die dadurch bedingten neuen Maxima haben wir aber nicht beobachten können. Da sie aber der Theorie nach für Mischkristalle von *KCl* und *KBr* sehr schwach sein müßten, ist es dennoch nicht ganz ausgeschlossen, daß sie wirklich vorhanden, aber nur zu schwach für die Beobachtung seien. Eine endgültige Entscheidung der Frage, ob für gewisse Flächen der Mischkristalle neue Maxima auftreten können, ist deshalb künftigen Untersuchungen, die wir über andere Mischkristalle vornehmen zu können hoffen, vorbehalten.

Sollte es sich durch diese bestätigen, daß wirklich keine neuen Maxima aufträten, so würde dies darauf hindeuten, daß die Annahme einer regelmäßigen kubischen Substitution aufgegeben werden müßte. Die Substitution müßte nur eine statistisch gleichmäßige sein, derart daß ein jedes ausgewähltes Punktelement (Punktreihe, Netzebene) von *Cl*-Atomen nach der Substitution durchschnittlich die gleiche Anzahl *Cl*- und *Br*-Atome enthielte.

Christiania, Physikalisches Institut, 8. Februar 1917.

(Eingegangen 15. Februar 1917.)

Zur Quantelung der Hohlraumstrahlung.

Von A. Rubinowicz.

Debye[1]) hat für das Plancksche Strahlungsgesetz eine überaus elegante Ableitung gegeben, die auf die Mitwirkung von Resonatoren vollständig verzichtet. Er betrachtet die in einem blanken Jeansschen Würfel eingeschlossene elektromagnetische Strahlung und macht die Annahme, daß der auf die einzelnen Freiheitsgrade des Vorganges entfallende Energiebetrag gleich einem ganzzahligen Vielfachen eines Energiequantums $h \cdot \nu$ ist. Für den Fall der maximalen Entropie wird dann die spektrale Energieverteilung im Würfel durch die Plancksche Formel gegeben.

In der vorliegenden Note möchte ich nun zeigen, daß die von Debye gebrauchte Vorstellung der Energiequanten sich bei der Hohlraumstrahlung aus den Annahmen der neuesten,

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910.

von Sommerfeld[1]) und Planck[2]) für mehrere Freiheitsgrade ausgebauten Quantenlehre ergibt und daß demnach die Debyeschen Überlegungen auch von diesem neuen Standpunkte aus gesehen als durchaus einwandfrei und völlig beweiskräftig zu gelten haben.

Der Weg, den wir im folgenden gehen müssen, ist uns durch Sommerfeld[1]) und Epstein[3]) eindeutig vorgezeichnet. Es sind zunächst jene kanonischen Veränderlichen q_i, p_i aufzusuchen, in denen sich die zu unserem Problem gehörige Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung durch Separation der Variablen integrieren läßt. Die tatsächlich stattfindenden Vorgänge sind dann dadurch ausgezeichnet, daß für sie die den einzelnen Koordinaten entsprechenden Phasenintegrale $\int p_i dq_i$ einem ganzzahligen Vielfachen des Wirkungsquantums h gleich werden. Für die Integrationsgrenzen gilt dabei die Vorschrift, daß eine jede Koordinate q_i den zur eindeutigen Bezeichnung der Zustände des Systems erforderlichen Bereich zu durchlaufen hat.

Kanonische Variable und Hamiltonsche Funktion lassen sich nun für die Hohlraumstrahlung im blanken Würfel ohne Schwierigkeiten angeben[4]). Es kann hier nämlich jeder elektromagnetische Vorgang als eine Überlagerung der durch das nachstehende System von Gleichungen dargestellten Eigenschwingungen aufgefaßt werden[5]):

$$E_x = (\alpha q + \alpha^* q^*) \cos\frac{a\pi x}{l} \sin\frac{b\pi y}{l} \sin\frac{c\pi z}{l}$$

$$E_y = (\beta q + \beta^* q^*) \sin\frac{a\pi x}{l} \cos\frac{b\pi y}{l} \sin\frac{c\pi z}{l}$$

$$E_z = (\gamma q + \gamma^* q^*) \sin\frac{a\pi x}{l} \sin\frac{b\pi y}{l} \cos\frac{c\pi z}{l}$$

$$H_x = \left(\frac{\alpha^*}{2\pi\nu}\dot{q} + \frac{\alpha}{2\pi\nu}\dot{q}^*\right) \sin\frac{a\pi x}{l} \cos\frac{b\pi y}{l} \cos\frac{c\pi z}{l}$$

$$H_y = \left(\frac{\beta^*}{2\pi\nu}\dot{q} + \frac{\beta}{2\pi\nu}\dot{q}^*\right) \cos\frac{a\pi x}{l} \sin\frac{b\pi y}{l} \cos\frac{c\pi z}{l}$$

$$H_z = \left(\frac{\gamma^*}{2\pi\nu}\dot{q} + \frac{\gamma}{2\pi\nu}\dot{q}^*\right) \cos\frac{a\pi x}{l} \cos\frac{b\pi y}{l} \sin\frac{c\pi z}{l}$$

Dabei sind als Koordinatenachsen die drei Würfelkanten genommen, und es bedeutet: l die Länge dieser Kanten, a, b, c irgend drei positive ganze Zahlen,

$$\nu = \frac{c}{2l}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2},$$

$$q = A \cos 2\pi\nu (t - t_0) \text{ und}$$

$$q^* = A^* \sin 2\pi\nu (t - t_0).$$

α, β, γ und α^*, β^*, γ^* sind die Richtungskosinus zweier Richtungen, die aufeinander und auf der durch a, b, c bestimmten Richtung senkrecht stehen. ν ist die Schwingungszahl der durch die obige Partiallösung dargestellten Eigenschwingung. Die ihr entsprechenden Normalkoordinaten q und q^* sollen im folgenden durch q_i allein bezeichnet werden.

q und q^* sind nun bereits die gesuchten Koordinaten der Hohlraumstrahlung. Denn wird jetzt die elektrische bzw. magnetische Energie unserer Strahlung berechnet:

$$U = \tfrac{1}{2} \int_0^l\int\int \mathfrak{E}^2 \, dx\,dy\,dz = \frac{l^3}{16} \Sigma q_i^2$$

$$T = \tfrac{1}{2} \int_0^l\int\int \mathfrak{H}^2 \, dx\,dy\,dz = \frac{l^3}{16} \Sigma \frac{\dot{q}_i^2}{4\pi^2\nu^2}$$

so zeigen die beiden so erhaltenen Ausdrücke eine weitgehende Analogie[1]) mit der potentiellen bzw. kinetischen Energie, indem sie (wie sich dies aus der analytischen Darstellung von q und q^* sofort ergibt) den Lagrangeschen und mithin auch den übrigen Gleichungen der Mechanik formell genügen. Wir sind demnach imstande, mit Hilfe der Koordinaten q_i den ganzen elektromagnetischen Vorgang durch die Gleichungen der Mechanik zu beschreiben. Dies legt die Annahme nahe, daß die Quantelung unserer Hohlraumstrahlung durch die Vermittelung der Koordinaten q_i ebenso wie die eines mechanischen Systems zu geschehen hat.

Die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung ist jetzt unmittelbar in der Form

$$(H)\quad \frac{4}{l^3} \Sigma_i 4\pi^2\nu^2 \left(\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)^2 + \frac{l^3}{16} \Sigma_i \dot{q}_i^2 = \text{const}$$

hinzuschreiben, indem man in der Energiegleichung $T + U = \text{const}$ die Geschwindigkeiten $\dot{q}_i$ durch die Impulse

1) A. Sommerfeld, Münchn. Ber. S. 425 u. 459, 1915; S. 131, 1916; Ann. d. Phys. 51, 1 u. 125, 1916.
2) M. Planck, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 17, 407 u. 438, 1915.
3) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50, 489 u. 51, 168, 1916. Siehe auch K. Schwarzschild, Berl. Ber. S. 548, 1916.
4) H. A. Lorentz, Nuovo Cimento, Serie V, Vol XVI, 1008 oder auch dessen Vortrag auf dem Solvay-Kongreß 1911.
5) Vgl. M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl. S. 175, Leipzig 1913.

1) Die Analogie zwischen der elektrischen und magnetischen Energie einerseits und der potentiellen und kinetischen andererseits wird noch eindringlicher durch ein dem Hamiltonschen Prinzip verwandtes elektromagnetisches Variationsprinzip vor Augen geführt, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann. (Siehe z. B. H. A. Lorentz, Enz. d. Math. Wiss., V, 13, oder auch oben loc. cit.)

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \frac{l^3}{8} \cdot \frac{\dot{q}_i}{4\pi^2 \nu^2}$$

eliminiert und hierauf p_i durch $\frac{\partial S}{\partial q_i}$, d. h. durch die entsprechende Ableitung der Jacobischen Wirkungsfunktion S ersetzt. Da sich (H) schon in den Variablen q_i separieren läßt, sind auch in den gleichen Koordinaten die Quantenbedingungen $\int p_i dq_i = n \cdot h$ anzuschreiben, wobei die Integration offenbar über die ganze Periode der Schwingung zu erstrecken ist. Für den Fall $q_i = q = A \cos 2\pi\nu(t - t_0)$ muß also

$$\int p_i dq_i = \int p_i \dot{q}_i dt = \int_0^{1/\nu} \frac{l^3}{8} \frac{\dot{q}_i^2}{4\pi^2 \nu^2} dt = \frac{l^3}{16} \frac{A^2}{\nu} = n \cdot h$$

werden. Daraus folgt aber, daß die der Koordinate $q_i = q$ entsprechende Energie gleich

$$E = \frac{l^3}{16}\left(q_i^2 + \frac{\dot{q}_i^2}{4\pi^2 \nu^2}\right) = \frac{l^3}{16} A^2 = n \cdot h\nu$$

ist[1]). Die den einzelnen q_i (d. h. den einzelnen Freiheitsgraden der Hohlraumstrahlung) entsprechende Schwingungsenergie kann nur in Energiequanten auftreten.

Schließlich sei noch erwähnt, daß diese Betrachtungen sich auch für beliebig gestaltete Hohlräume durchführen lassen. Das elektromagnetische Feld braucht nun nur nach den Eigenfunktionen[2]) des Hohlraumes entwickelt zu werden, dann stellen die entsprechend normierten Zeitfunktionen, als Normalkoordinaten betrachtet, wiederum die elektrische und magnetische Energie des Feldes ebenso einfach dar wie beim Würfel.

1) Die Rechnung verläuft hier ebenso wie bei einem Planckschen Resonator und demgemäß ist hier das Resultat das gleiche. Vgl. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 10, 1916.

2) F. Hasenöhrl, diese Zeitschr. **7**, 37, 1906.

München, Institut f. theoret. Physik.

(Eingegangen 24. Februar 1917.)

Bemerkung zur Ionisierung der Gase durch Wärmebewegung.

Von F. v. Hauer.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) habe ich an der Hand einer daselbst abgeleiteten Formel gezeigt, daß die in Gasen auch bei Abwesenheit radioaktiver Stoffe bestehende Restionisierung nicht durch Stoßionisierung (im gebräuchlichen Sinne des Wortes) infolge der Wärmebewegung der Atome erzeugt sein kann, sondern auf andere Umstände zurückgeführt werden muß. Herr Prof. Simon hatte die Güte mich darauf aufmerksam zu machen, daß eine mit der obengenannten gleichbedeutende Formel schon früher von Herrn Grotrian[1]) für die Ionisierung im elektrischen Lichtbogen abgeleitet wurde, worauf ich daher noch ausdrücklich hinweisen möchte.

Herr Wolfke hat daraufhin seine seinerzeit[2]) entwickelten und von mir kritisierten Vorstellungen in dankenswerter Weise näher ausgeführt[3]) und insbesondere betont, daß er bei der Einführung seiner Bedingung einer oberen Grenze für die „radiale" Geschwindigkeit der Molekel, die befähigt sind durch ihren Zusammenstoß zu ionisieren, an eine andere, von der experimentell beobachteten verschiedene Art der Ionisierung durch Stoß gedacht habe. Das ist natürlich eine mögliche Annahme. Herr Wolfke weist dann des weiteren darauf hin, daß die Stabilität des Atoms es möglich machen kann, daß in verschiedenen Stoßrichtungen eine verschiedene Energie zur Abtrennung eines Elektrons aus dem Atome notwendig ist. In der Tat ist ja durch die Annahme einer oberen Grenze für die radiale und einer unteren Grenze für die tangentiale Geschwindigkeit (wie dies Kingdon weiterführte) eine Auswahl in bezug auf die Stoßrichtungen getroffen.

Aber die Einführung einer oberen Grenze für die radiale Geschwindigkeit bedeutet dann mehr als die Auswahl einer Richtung, denn demnach könnte von zwei Stößen in der gleichen Richtung unter Umständen der schwächere wohl ionisierend wirken, aber der stärkere nicht; wenn nämlich die radiale Geschwindigkeitskomponente dabei die obere Grenze überschreitet. Und damit wird eine weitere und wie mir scheint, solange sie nicht experimentell begründet ist, überflüssige Bedingung eingeführt, denn die von Herrn Wolfke stammende Annahme, es könne eine Ionisierung durch Stoß bei bestimmten Stoßrichtungen auch eintreten, wenn die Energie des stoßenden Teilchens weit unter dem gewöhnlichen Schwellenwert der Stoßenergie ist, genügt vollständig, um damit eine beliebig intensive, von der Temperatur nicht so stark abhängige Ionisierung zu begründen. Nehmen wir etwa an, daß alle Stöße, die in einer bestimmten Richtung erfolgen, ionisierend wirken, so ist ihre Anzahl einfach

$$\Gamma = A\nu,$$

1) Diese Zeitschr. **17**, 583, 1916.

1) W. Grotrian, Der Gleichstromlichtbogen großer Bogenlänge. Inauguraldissertation, Göttingen 1915.

2) M. Wolfke, Le Radium **10**, 265, 1913.

3) Diese Zeitschr. **18**, 34, 1917.

wo ν die Anzahl aller Zusammenstöße und A ein von der Temperatur unabhängiger Faktor ist. (Denn durch die Temperaturänderungen werden keine Stoßrichtungen bevorzugt.) Nehmen wir nun noch, wie dies plausibel erscheint, eine untere Grenze für die zur Ionisierung notwendige Energie und mehrere mögliche Richtungen für die ionisierenden Stöße an, so erhalten wir unter Berücksichtigung der l. c. gegebenen Formel die Zahl der ionisierenden Zusammenstöße zu

$$\Gamma = A_1 \nu \left(1 + {}^3/_2 \frac{\Theta_1}{T}\right) e^{-{}^3/_2 \frac{\Theta_1}{T}} + A_2 \nu \left(1 + {}^3/_2 \frac{\Theta_2}{T}\right) e^{-{}^3/_2 \frac{\Theta_2}{T}} + \ldots,$$

wo die Größen A wieder temperaturunabhängig sind, und Θ die unteren Schwellenwerte gibt. ν ist bei konstantem Druck verkehrt proportional zu $\sqrt{T}$. Wenn die Werte für Θ klein gegen T sind, so variiert die hierdurch gegebene Anzahl der pro $cm^3 sec$ gebildeten Ionen ebenfalls nur wenig mit der Temperatur. (Natürlich ließe sich in diese Formel ohne weiteres auch eine obere Grenze einsetzen.)

Freiburg i. Uechtland, Februar 1917.

(Eingegangen 20. Februar 1917.)

Widersprüche gegen die Wellenkinematik; ihre Auflösungen. I.

Von Karl Uller.

Der Nachweis der Existenz eines Feldes des Wellennormalenpaars in einer skalaren oder vektoriellen Welle von elementarer Schwingungsform zieht den Beweis der Unumkehrbarkeit dieser Welle nach sich[1]), d. h., kehrt man überall in der Welle das Wellennormalenpaar um, so geht die Welle nicht in derselben Gestalt rückwärts, meist nicht einmal über denselben Weg. Das gilt, welche Beziehungen zwischen Raum und Zeit im Felde auch zu erfüllen sind, falls sie nur linear und homogen sind. Die Unumkehrbarkeit muß natürlich auch in einer Welle von beliebiger Schwingungsform bestehen und erst recht in Wellen, die wie die hydrodynamischen, nichtlineare Wellengleichungen zu befriedigen haben. Wir können schließlich sagen: „Fortpflanzungserscheinungen in Feldern beliebiger Art sind unumkehrbar". An diesem Satz ändert nichts die Art und Weise, wie der Körper in der ihn durchsetzenden Fortpflanzung mitwirkt; er gilt auch, wenn der Körper die Wellenenergie nicht angreift, also wenn er konservativ ist.

Damit tritt aber unser Satz in Widerspruch zu einer bisher üblichen Überlegung, die zu dem entgegengesetzten Ergebnis führt, nämlich, daß Wellen, soweit sie in konservativen Körpern verlaufen, umkehrbar seien. Wenn man — so heißt es in der Thermodynamik der Strahlung[1]) — in den Maxwell-Hertzschen Feldgleichungen der Elektromagnetik überall — t statt t schreibt und außerdem das Vorzeichen der magnetischen Feldstärke umkehrt, so bleiben die Gleichungen unverändert, falls man alle Energie zerstreuende Leitungsströme ausschließt. Daraus folgt, daß, wenn bei irgendeinem elektromagnetischen Vorgang in konservativen Körpern die magnetische Feldstärke überall plötzlich umgekehrt wird, während die elektrische ihren Wert behält, der ganze Vorgang in umgekehrter Richtung verlaufen muß.

Wir merken, daß der Widerspruch gegen unsere These sich sogleich löst, wenn wir von den beiden geforderten Umkehrungen sowohl im Raume als auch in der Zeit die nur in Gedanken mögliche zeitliche Umkehrung des Vorganges fallen lassen.

Gehen wir aber zunächst einmal weiter auf dem geschilderten Gedankengange. Sind Leitungsströme da, die proportional der elektrischen Feldstärke sind, so tritt in den Feldgleichungen ein Glied hinzu, von dem wir sagen können, daß es von der nullten Potenz des Zeitelementes dt abhängig sei. Dringen wir in die Molekularvorgänge ein und machen wir uns die Vorstellungen der Drudeschen Elektronentheorie zu eigen, so tritt in den Gliedern, die Energiezerstreuung anzeigen, auch noch eins hinzu mit der zweiten Potenz von dt. Da nun Vorgänge, die mit Energiezerstreuung verbunden sind, thermodynamisch unumkehrbar sind, so kommt der Gedanke, zu sagen: Die Fortpflanzung ist umkehrbar oder unumkehrbar, je nachdem neben Gliedern mit ungerader Potenz des Zeitelementes noch Glieder mit gerader Potenz einschließlich der nullten, fehlen oder auftreten.

Diese Überlegung ist aber nicht haltbar. Denn nach der Wellenkinematik ist die Unumkehrbarkeit der Fortpflanzung gar nicht abhängig von der Ordnung der Differentialquotienten der Zeit. Aber eines können wir doch aus der Elektromagnetik schließen. Ihr ist nämlich eigentümlich, daß die Strahlungsumkehrung durch bloße Richtungsumkehrung einer der beiden Feldstärken bewirkt werden kann. Soll nun die Fortpflanzung unumkehrbar sein, wie

1) K. Uller, Grundlegung der Wellenkinematik. II. Diese Zeitschr. 17, 610, 1916.)

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung (2. Aufl. Leipzig 1913. S. 181).

sich aus der Wellenkinematik erschließen läßt, dann müssen die Grundgleichungen der Elektromagnetik nach Umkehrung des einen Feldes ihren Bau ändern, und zwar selbst in konservativen Körpern. Daraus folgt aber, daß das Zeitelement dt nur positiv genommen werden darf. Sehr wahrscheinlich gilt ganz allgemein in der Physik der Satz: Auch in Gedanken-Experimenten muß die Zeit wie im wirklichen Naturgeschehen unablässig wachsen; es gibt kein Zurück in die Vergangenheit. Im andern Fall würden wir schon in der Newtonschen Mechanik auf eine Schwierigkeit stoßen. Die gedankliche Zeitumkehr würde nämlich dem Grundbegriff der Mechanik, der Geschwindigkeit, zwei Richtungen beilegen: die Raumrichtung und die Zeitrichtung, welch letztere sich allerdings auf alle Geschwindigkeiten eines Massenpunktsystems gleichsinnig erstrecken würde. Logisch ließe sich gegen diese Begriffserweiterung schwerlich etwas vorbringen. Doch würde wohl die Physik sie als unnatürlich abstoßen. Thermodynamisch steht unserm Satze nichts entgegen. Denn dort versteht man unter Richtung eines Vorganges eine einsinnige Fortschreitung in einer Zustandskette, und unter Umkehrung des Vorganges die Umkehrung dieses Fortschreitungssinns, Begriffe, die mit der Zeit direkt nichts zu tun haben.

Zur Frage der räumlichen Umkehrbarkeit der Fortpflanzung ist es überhaupt unmöglich, aus ihren Grundgleichungen etwas Bestimmtes herauszulesen, und das deutet wieder auf etwas anderes hin, das andernorts noch hervorgehoben werden soll. Es gibt keinen andern Weg, der zur Entscheidung dieser Frage führt, als den von mir aufgefundenen: den wellenkinematischen. Das beweist indirekt sogar die andersartige Newtonsche Mechanik.

Elastische Wellen sind der Wellenkinematik zufolge unumkehrbar. Wenn sich das für die Mechanik zusammenhängender Massenverteilung bei Abwesenheit von Fernkräften erweisen läßt, so sollte man meinen, daß es auch für diskrete Massenverteilung unter der Einwirkung von Fernkräften gelten würde. Das ist aber offenbar nicht der Fall. Unleugbar ist in der reinen Mechanik des Massenpunktsystems Umkehrung möglich — man denke nur an die Newtonsche Theorie der Planetenbewegung —, auch wenn man zeitliche Umkehrung aus dem Spiel lassen muß. Wie ist dies Herausfallen aus einer anscheinend allgemeinen Gesetzlichkeit zu erklären? Es ist kein geringer Beweis für die tiefwurzelnde und weitreichende Bedeutung der Wellenkinematik, daß sie selbst diese Anomalie, dies Rätsel, das der Erklärung zu spotten scheint, auflösen kann und uns als Grenzfall erkennen läßt. Darnach haben wir nämlich die Gleichungen der klassischen Mechanik als entartete Spannungsgleichungen aufzufassen.

Stellen wir uns vor, daß die Massen umgeben und durchdrungen seien von einem widerstandslosen Mittel, daß sich in diesem die Spannungen fortpflanzen, die an den Massen als scheinbare Fernkräfte wirksam werden, eben jene Kräfte, welche die Mechanik des Massenpunktsystems allein kennt. In jeder dieser Spannungswellen herrscht das Feld eines Wellennormalenpaares, wenn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit endlich ist. Sollen die Kräfte momentan wirken, wie es diese Mechanik voraussetzt, dann müssen wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit überall unendlich groß annehmen, also dem Wellennormalenpaar dieser Wellen den Grenzwert Null beilegen. Damit nähert sich aber auch der Grad der Unumkehrbarkeit dieser Wellen dem Grenzwert Null!

Wenn es wahr ist, daß die Naturvorgänge in einem stetig zusammenhängenden Mittel — oder auch mehreren — sich abspielen, so daß also zeitlich-räumliche Differentialgleichungen auch den adäquaten Ausdruck der Wirklichkeit bilden können, wenn es ferner wahr ist — was mit wachsendem Umfang unserer Erkenntnisse immer deutlicher zu werden scheint —, nämlich daß in Wirklichkeit alle Naturvorgänge ausnahmslos mehr oder minder ausgeprägt unumkehrbar sind, also auch die sogenannten mechanischen und molekularen, dann ergibt jetzt die umgekehrte Schlußfolge, daß jene Vorstellung vom Wesen der Mechanik mehr als eine solche ist, daß die allgemeine Gravitation wirklich ein Fortpflanzungsvorgang in einem Mittel sein muß. Dann kann es überhaupt in der ganzen Natur keine unvermittelte und momentane Fernwirkungen und Fernkräfte geben. Dann ist der bedeutungsvolle Beweis erbracht, daß der innere Sinn der Unumkehrbarkeit jeglichen veränderlichen Vorgangs in einem Mittel nicht in etwaiger Energievergeudung oder -zerstreuung zu suchen ist, sondern daß die Unumkehrbarkeit im Wesen der Fortpflanzung selber liegt.

Somit sind Temperaturwellen nicht deshalb unumkehrbar, weil die Temperatur proportional ist dem Wärmeinhalt der Volumeneinheit und die Wärme eine Form der Energie ist, sondern weil Temperaturen sich mit der Zeit im Raum ausbreiten.

Es ist noch anführenswert, daß in unseren allgemeinen Schlüssen hier das Maß der erworbenen Naturkenntnisse sowie der Grad der mehr oder minder großen Richtigkeit und Genauigkeit der erlangten Grundgleichungen keine Rolle spielen.

Gießen, Januar 1917.

(Eingegangen 17. Januar 1917.)

Das Interferenzprinzip.

Von Karl Uller.

Das stationäre Strömungsbild, das uns zwei stationäre Quellen in einer Flüssigkeit außerhalb der Quellen gewähren, ist für jeden Punkt ein vollkommen einheitliches: wir gewahren nicht zwei unterscheidbare Erscheinungen, von denen wir behaupten könnten, die eine rühre her von der einen Quelle, die andere von der andern.

Anders, wenn die zwei Quellen zeitlich veränderlich sind. Dann beobachten wir zwei Erscheinungen, von denen wir mit Bestimmtheit sagen: die eine rührt von der einen Quelle her, die andere von der andern Quelle. Das trifft zu, mögen die Erregungen in den Quellen gleiche Schwingungsform haben oder nicht, gleichen Rhythmus oder nicht, mögen sie kohärent erfolgen oder nicht, mögen die Erscheinungen sich gegenseitig beeinflussen oder nicht. Unter allen Umständen treten zwei Fortpflanzungserscheinungen auf, die sich durchdringen, die „interferieren", so daß wir sagen müssen: Die Ausbreitungserscheinung, die von einem räumlich zusammenhängenden Quellgebiet ausläuft, bildet ein besonderes zeitlich-räumliches Gebilde. Wir nennen es Welle und bringen damit zu begrifflichem Ausdruck, daß zwischen einem stationären Felde und einem nichtstationären ein Wesensunterschied besteht. — Die Vorgänge innerhalb der Quellgebiete lassen wir einstweilen außer Betracht. Die Welle kann auch eine fortgesetzte sein, wie es z. B. bei Brechung und Zurückwerfung der Fall ist.

In einem nichtstationären Felde, also in sich kreuzenden Wellen, herrscht ein eigentümliches Prinzip, das wir Interferenzprinzip heißen. Es ist scharf zu unterscheiden von dem Prinzip der Überlagerung ohne gegenseitige Störung. Während dieses ein physikalisches Prinzip ist, das einen gewissen Geltungsbereich in der Natur hat, ist das Interferenzprinzip ein rein kinematisches Prinzip, das in zeitlich-räumlichen Feldern schrankenlos herrscht. Eigentlich merkwürdig, daß dieses so überaus wichtige und vor unsern Augen liegende Prinzip bis heute nicht herausgearbeitet und sein mathematischer Ausdruck nicht aufgesucht worden ist, der allerdings nicht an der Oberfläche liegt. Neben der irrtümlichen Irreführung durch Young und Fresnel sind es zwei Hindernisse, die dem entgegenstehen: Die mathematische Physik liegt noch im Bann der stationären Potentiale, die additionsfähig sind, und weiter paßt sie stets die allgemeine Wellengleichung den Bedingungen an, welche die Aufgabe zu erfüllen gebietet.

Wir wollen seinen Ausdruck zunächst für Wellen von elementarer Schwingungsform aufsuchen. In solchen — seien es Skalarwellen

$$\Omega = {}^1/_2 \left(\omega \cdot e^{i\Phi} e^{i\nu t} + \omega^* \cdot e^{-i\Phi^*} e^{-i\nu^* t}\right)$$

oder seien es Vektorwellen

$$\mathfrak{V} = {}^1/_2 \left(\mathfrak{v} \cdot e^{i\Phi} e^{i\nu t} + \mathfrak{v}^* \cdot e^{-i\Phi^*} e^{-i\nu^* t}\right)$$

— herrscht der folgende kinematische Satz[1])

A) In jeder Welle von elementarer Schwingungsform besteht das Feld eines zeitlich unveränderlichen Vektorpaars $(\mathfrak{w}'; \mathfrak{w}'')$, des Wellennormalenpaars. Es ist in einer Skalarwelle unabhängig vom Wellenskalar ω, in einer Vektorwelle unabhängig vom Betrage des Wellenvektors $\mathfrak{v}$.

Dieser Satz, in dem sich ein zunächst namenloses Wellenprinzip ausspricht, wirkt sich in allen Bedingungen aus, welche die betreffende Welle zu erfüllen hat. Auf Grund desselben wollen wir nun zwei Wellenausdrücke von elementarer Schwingungsform mathematisch addieren. Das ist physikalisch erlaubt, da diese Schwingungsform nur auftreten kann, wenn der betreffende Naturvorgang das Überlagerungsprinzip befolgt. Dann aber beeinflussen sich solche Wellen in keiner Hinsicht, also auch nicht in der Schwingungsform. Wir dürfen daher die Frage aufwerfen: Unter welchen Bedingungen haben beide Wellen eine Resultierende?

Da wir schreiben können

$$\Phi_1 = {}^1/_2(\Phi_1 + \Phi_2) + {}^1/_2(\Phi_1 - \Phi_2)$$
$$\Phi_2 = {}^1/_2(\Phi_1 + \Phi_2) - {}^1/_2(\Phi_1 - \Phi_2)$$

und entsprechend für die Zeitfaktoren ν_1 und ν_2, haben wir als Ausführung

$$\begin{aligned} &\omega_1 \cdot e^{i\Phi_1 + i\nu_1 t} + \omega_2 \cdot e^{i\Phi_2 + i\nu_2 t} = \\ &\quad \{\omega_1 \cdot e^{i/2(\Phi_1 - \Phi_2) + i/2(\nu_1 - \nu_2)t} \\ &\quad + \omega_2 \cdot e^{-i/2(\Phi_1 - \Phi_2) - i/2(\nu_1 - \nu_2)t}\} \\ &\times e^{i/2(\Phi_1 + \Phi_2) + i/2(\nu_1 + \nu_2)t} = \omega \cdot e^{i\Phi + i\nu t}. \end{aligned} \qquad (1)$$

Nach dem Satz A muß $\mathfrak{w} = {}^1/_2 \cdot (\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{w}_2)$ unabhängig befunden werden von

$$\omega = \omega_1 \cdot e^{i/2(\Phi_1 - \Phi_2) + i/2(\nu_1 - \nu_2)t} + \omega_2 \cdot e^{-i/2(\Phi_1 - \Phi_2) - i/2(\nu_1 - \nu_2)t}.$$

Das ist aber unmöglich, es sei denn, daß $\nu_1 = \nu_2$ und $\Phi_1 - \Phi_2 = \text{const}$, also $\mathfrak{w}_1 = \mathfrak{w}_2$ ist. Das gilt auch für Vektorwellen. Zwei der vorausgesetzten Wellen überlagern sich also nur dann zu einer gleichartigen Welle, wenn sowohl ihre Zeitfaktoren ν gleich sind als auch ihre Wellennormalenpaare $\mathfrak{w}$ nach Größe und Richtung. Das ist aber infolge der Gültigkeit des Überlagerungsprinzips ein so nichtssagender Fall, daß es theoretisch durchaus unangebracht wäre, ein allgemeines Gesetz wie das gleich folgende durch

1) K. Uller, Grundlegung der Wellenkinematik usw. § 5. Diese Zeitschr. 17, 670, 1916; — Die Gültigkeitsgrenze des Fermatschen Prinzips usw. Ebenda 18, 35, 1917.

eine solch triviale Ausnahme auch nur im geringsten scheinbar zu beschränken. In einer Welle, die aus der Überlagerung von Wellen gleicher Zeitfaktoren und gleicher Wellennormalenpaare hervorgegangen ist, sind die Komponenten ununterscheidbar; wir können sie bloß aus ihrer Herkunft erschließen. Hierher gehört auch die Zerlegung einer Welle nach den Koordinaten. Somit kommen wir zu dem kinematischen Gesetz für Wellen von elementarer Schwingungsform:

B) Wellen lassen sich nicht überlagern zu einer Welle; eine Welle läßt sich nicht zerlegen in Wellen.

Dies auf Grund des Satzes A analytisch gewonnene Ergebnis deckt sich, wie wir sehen, mit dem obigen der Erfahrung abgewonnenen Prinzip der Interferenz von Wellen. Wir müssen daher umgekehrt das dem Satz A zugrundeliegende, bisher namenlose Wellenprinzip das Interferenzprinzip benennen!

Der kinematische Ausdruck des Interferenzprinzips für Wellen von elementarer Schwingungsform ist der Satz A.

Der Satz B hat aber eine ganz allgemeine Bedeutung. Um diese zu finden, werfen wir zunächst folgende Frage auf: Läßt sich eine Summe von unendlich vielen Wellen von elementaren Schwingungsformen mit stetig veränderlichen Parametern zu einer Welle vereinigen? Der Beantwortung dient die Betrachtung folgenden Unterfalls. Zwei Skalar-Kugelwellen, die beispielsweise die Wellengleichung

$$a\,(\omega\, e^{i\psi}) + \operatorname{div}\operatorname{grad}(\omega\, e^{i\psi}) = 0 \qquad (2)$$

für homogene Körper zu befolgen haben, für die also nach dem Verfahren in § 5 der genannten Grundlegung das Gleichungssystem besteht

$$a - \mathfrak{w}^2 - i \operatorname{div}\mathfrak{w} = 0, \qquad (3')$$

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\omega - i\,2\,(\mathfrak{w}\operatorname{grad}\omega) = 0, \qquad (3'')$$

mögen bis auf ihre Wellenskalare ω gleich sein, und ihre Quellpunkte von einem Punkte P gleichen Abstand haben. Dann ist $\operatorname{div}\mathfrak{w}_1 = \operatorname{div}\mathfrak{w}_2$ und nach (3') auch $\mathfrak{w}_1^2 = \mathfrak{w}_2^2$. Es seien nun die beiden Quellpunkte unendlich nahe, so daß $\mathfrak{w}_2 = \mathfrak{w}_1 + \delta\mathfrak{w}_1$ zu setzen ist. Dann müßte nach dem Satz A wegen (3') sein $(\mathfrak{w}_1\,\delta\mathfrak{w}_1) = 0$. Das wäre jedoch nur möglich, wenn $\mathfrak{w}_1^2 = a - i\operatorname{div}\mathfrak{w}_1$ unveränderlich wäre in der Umgebung von P, wenn mithin grad div $\mathfrak{w}_1$ verschwände, was aber unmöglich ist. Ist $\nu_1 \neq \nu_2$; also $a_1 \neq a_2$, dann liefern erst recht nicht die beiden unendlich benachbarten Quellpunkte eine resultierende Welle in P. Wenn schon in diesem weitgehenden Unterfall eine resultierende Welle unmöglich ist, so ist klar, daß wir die aufgeworfene Frage mit Nein beantworten müssen. Die Verneinung erstreckt sich erst recht auf Wellen, die das Überlagerungsprinzip nicht befolgen, wie die hydrodynamischen Wellen.

Es ist somit auf logischem Wege bewiesen, daß der Satz B in universeller Bedeutung existiert. Er ist der oberste Satz der Wellenkinematik.

Sein kinematischer Ausdruck ist der auf Wellen von beliebiger Schwingungsform erweiterte Satz A.

Die Schwingungsform liefert die Quelle; bei fortgesetzten Wellen, wie in der Brechung, die Stammwelle.

Eine Folge von A ist, daß niemals das Wellennormalenpaar einer Welle zur geometrischen Addition mit dem in einer anderen Welle kommen kann. Wie umgekehrt niemals ein Wellennormalenpaar in Wellennormalenpaare zerlegt werden kann.

Wellen haben den Charakter von Individuen: sie gehen, addiert, nicht auf in etwas Gleichartigem; sie bleiben Wellen und interferieren bloß. Ja, eine Welle interferiert sogar mit sich selbst, nämlich wenn Teile von ihr sich begegnen, wie hinter einem Hindernis. Daraus ergibt sich für die mathematische Physik die unumstößliche Vorschrift, daß sie bei Interferenzen mehrerer Wellen niemals bei der allgemeinen Wellengleichung stehen bleiben darf. Die Einwendungen dagegen werden einzeln in späteren Abhandlungen besprochen werden. Soviel kann hier schon gesagt werden: Die bisherige mathematische Behandlung von Interferenzen mehrerer Wellen bringt nicht die Unterscheidung zwischen Überlagerungsprinzip und Interferenzprinzip zum Ausdruck. Wohl kann man eine Summe von Wellen, die das Überlagerungsprinzip befolgen, in einem mathematischen Ausdruck — der auch eine Reihe sein kann — zusammenfassen, niemals aber zu einer die Summe der Wellen vertretenden Welle. Wohl kann man umgekehrt mathematisch eine Welle durch eine Summe von Wellenausdrücken darstellen, aber man darf nicht vermeinen, daß dadurch eine Welle ersetzt sei durch die Summe der Wellen, die durch die Wellenausdrücke etwa wiedergegeben sind.

Der Tatsachen, die dem von Young (1802) ausgesprochenen „Interferenzprinzip" zugrunde liegen, sind zwei, nämlich die Wellennatur des Lichtes sowie die störungsfreie Überlagerungsfähigkeit seiner Wellen. Wir sehen jetzt, daß diese Bezeichnung unglücklich gewählt war und von dem Interferenzproblem ablenken mußte. Interferieren heißt nicht: sich störungsfrei überlagern. Die genannte Bezeichnung muß daher umgeändert werden. Ich schlage vor, das

Youngsche Prinzip: Wellenüberlagerungsprinzip zu nennen.

Auch gedachte Wellen können der Wellennatur nicht entraten, müssen also unvereinbar sein. Der Gedanke, den Fresnel vor jetzt hundert Jahren empfangen hatte und der fest eingebürgert ist, durch Elementarkugelwellen, die von jedem Punkt einer Welle auslaufend die Welle wiedergeben sollen, muß, weil er Quellpunkte und Interferenzen fordert, wo keine sind, verworfen werden.

Auch eine bewegte Quelle liefert keine Interferenzerscheinung.

Bringt man den Satz A in der Wellengleichung irgendeiner physikalischen Welle zum Ausdruck, so findet man, daß die Welle mehr oder minder unumkehrbar ist.

Die Unumkehrbarkeit einer jeglichen physikalischen Fortpflanzungserscheinung in Mitteln, die in beliebiger Bewegung sind, ist eine Folge des kinematischen Interferenzprinzips und somit unabhängig von der Natur des Vorgangs.

Gießen, 6. Februar 1917.

(Eingegangen 8. Februar 1917.)

BERICHTE.

Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie vom 20. bis 22. Dezember in Berlin.

Von A. Coehn.

Die Bunsen-Gesellschaft hat auch während des Krieges ihre regelmäßigen Jahresversammlungen abhalten können. Sie fand diesmal wie im Vorjahre in Berlin statt unter Beteiligung von über hundert Mitgliedern. Der Vorsitzende, Prof. Dr. Hans Goldschmidt, machte in seiner Eröffnungsrede Mitteilung von der Gründung des Liebig-Stipendien-Vereins, der es sich zur Aufgabe stellt, Studierenden der Chemie die Möglichkeit zu gewähren, nach Abschluß ihrer Studien als Assistenten tätig zu sein. Die chemische Industrie hat für diesen Zweck bereits über eine Million zusammengebracht, die sich ebenso den Studierenden zur Vertiefung ihrer Studien nützlich erweisen wird, wie den Dozenten durch die Bereitstellung von Hilfskräften für die Durchführung ihrer Arbeiten.

Die Vorträge begannen mit der Demonstration einiger Apparate von A. Stock. Da diese sich für das Arbeiten mit Gasen allgemein als nützlich erweisen dürften, so sei ihre Beschreibung hier nach einem von Herrn Prof. Stock freundlichst erstatteten Selbstreferat wiedergegeben.

Prof. Dr. Alfred Stock-Berlin-Dahlem: Fettfreie Ventile für Arbeiten mit Gasen. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.)

Fig. 1 veranschaulicht eine verbesserte Form des früher beschriebenen[1]) Schwimmerventils, welches beim Arbeiten mit Fett angreifenden Gasen die gewöhnlichen fettgedichteten Hähne ersetzt.

In den Glasrohren A_1 und A_2 befinden sich die beiden massiven Glasschwimmer B_1 und B_2, deren obere, spitz zulaufende Enden in Verengungen der Rohre B_1 und B_2 eingeschliffen sind. Steigt das im Rohr C stehende Quecksilber, so hebt es die Schwimmer, drückt sie gegen die Schliffe und bewirkt, da ihm ein weiteres

Fig. 1.

Vordringen durch die beiden Ventile verwehrt wird, einen gasdichten Abschluß zwischen A_1 und A_2. Läßt man das Quecksilber wieder sinken, so fallen auch die Schwimmer herab, und die Verbindung zwischen A_1 und A_2 ist wieder hergestellt.

Die Abmessungen, von deren genauer Einhaltung das befriedigende Arbeiten des Ventils abhängt, sind aus der Abbildung zu ersehen. Sie sind in Millimeter angegeben; die Doppelzahlen bedeuten Innen- und Außendurchmesser.

1) Stock und Prieß, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 3112, 1914

Die 5 mm dicken Schwimmer tragen je drei längliche Füßchen und dünne Führungszäpfchen. Zwischen Schwimmer und Rohr muß möglichst viel Raum bleiben, damit der Schwimmer nicht durch einen starken Gasstrom unbeabsichtigterweise hochgerissen wird.

Dem Heben und Senken des Quecksilbers dienen Hahn D, Gefäß E und T-Hahn F[1]) mit den Ansatzrohren G und H. Herrscht in der mit dem Ventil bei A_1 und A_2 in Verbindung stehenden Apparatur genügender Unterdruck, so steigt das Quecksilber in C ohne weiteres beim Öffnen des Hahnes D unter der Wirkung des Atmosphärendruckes. Durch Evakuieren von E (Anschließen von H an eine

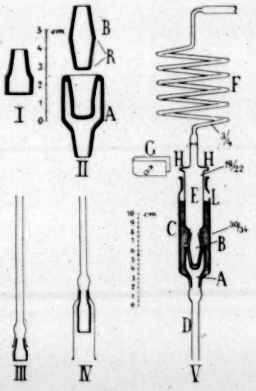


Fig. 2.

Wasserstrahlluftpumpe, Saugleitung) ist es wieder zum Fallen zu bringen. Wenn der Unterdruck in der Apparatur nicht genügt, so hebt man das Quecksilber, indem man in E, z. B. durch Verbinden von H mit einer Kohlensäureflasche, etwas Überdruck erzeugt. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die erwähnte frühere Veröffentlichung verwiesen.

Auch die in Fig. 2 dargestellten fettfreien Ventile dienen als Ersatz für Hähne beim Arbeiten mit Gasen. Ihre Wirkung beruht nach einem von Prytz angegebenen Prinzip auf der Anwendung eines porösen, für Gase, nicht aber für Quecksilber durchlässigen Materials[2]), als welches jetzt an Stelle der früher empfohlenen Schamotteplättchen eine neuerdings von der Berliner Königlichen Porzellan-Manufaktur hergestellte hochporöse Masse benutzt wird. Diese ist gleichmäßig porös, chemisch widerstandsfähig wie Porzellan und leicht zu schleifen. Die Manufaktur fertigt daraus auf meine Veranlassung drei Arten Ventilkörper (Fig. 2), 1. ein kurzes einfaches Ventil (I, III),
2. ein längeres einfaches Ventil (IV) und 3. ein Doppelventil (II, V).

Ventilkörper 1 (Fig. 2, I) hat die Form eines Fläschchens mit 1 mm starkem, außen eben abgeschliffenem Boden; beim gebrauchsfertigen Ventil[1]) (III) ist er in ein Glasrohr eingeschliffen. Ventilkörper 2 unterscheidet sich von 1 nur durch seine größere Länge. Fig. 2, IV zeigt ihn in einem fertigen Ventil, in ein zu einer Art Glocke verlängertes Glasrohr mittels eines Schliffes eingesetzt.

Die Ventile sind mannigfach zu verwenden. Befindet sich z. B. das einfache Ventil (III) an einem evakuierten Apparat, so schließt es gasdicht, solange es in Quecksilber taucht. Wenn man das Quecksilber entfernt, strömt Luft durch den porösen Ventilkörper in den Apparat ein. Das Glockenventil (IV) gestattet, in den evakuierten Apparat getrocknete Luft oder ein anderes Gas einzulassen, indem man das betreffende Gas unter die in Quecksilber tauchende Glocke leitet. Bringt man die ebenen Endflächen zweier Ventilkörper unter Quecksilber zur Berührung, so können Gase aus dem einen Ventil ins andere übertreten. Das Glockenventil (IV) stehe umgedreht (Glockenöffnung oben) in Verbindung mit einem evakuierten Apparat, die Glocke mit Quecksilber gefüllt. Wird nun ein kleines Ventil (III) in das Quecksilber getaucht, so daß die ebenen Ventilflächen aufeinanderliegen, so dringt Luft von außen durch beide Ventile hindurch in den Apparat ein. Diese Kombination zweier Ventile ersetzt einen Hahn. Allerdings erfolgt das Einströmen von Gas wegen der Kleinheit der Fläche, in welcher sich die beiden Ventile berühren, nur langsam. Weit wirksamer ist in solchem Falle das Doppelventil.

Das Doppelventil (II) besteht aus zwei ineinander passenden und eingeschliffenen Ventilkörpern (A, B), von denen der kleinere B in der Schlifffläche eine $^1/_2$ mm tiefe Längsrille (R) trägt. Die Anordnung der beiden Ventilkörper zu einem gebrauchsfertigen Ventil ist aus (V) zu ersehen. A sitzt mittels eines Schliffes am Boden des mit Quecksilber gefüllten Gefäßes C[2]),

1) Zur Verhütung von Irrtümern bei der Handhabung des T-Hahnes ist es zweckmäßig, die Lage der seitlichen Bohrung am Hahngriff, etwa durch eine farbige Glaswarze, kenntlich zu machen.

2) Vgl. Stock, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 4956, 1907; Verh. d. D. Physik. Ges. **10**, 19, 1908.

1) Alle hier beschriebenen Ventile sind von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW. 40, Heidestr. 55/57, zu beziehen. Die Firma beabsichtigt, später für alle Ventile einen „Normalschliff" zu verwenden, so daß jeder Ventilkörper in jeden Schliff der Ventilglasteile paßt.

2) Das Loch L dient zum Einfüllen von Quecksilber in das fertige Ventil c.

an welches sich unten Rohr D anschließt; B ist eingeschliffen in das Ende des im Halse von C gleitenden Glasrohres E, das oben in die dünnwandige, leicht zusammendrückende Spiralglasfeder E übergeht. Berühren sich, wie es in der Figur dargestellt ist, die Schlifflächen beider Ventilkörper (beim Eindrücken von B in A entweicht das Quecksilber durch die an B angebrachte Rille), so läßt das Ventil Gase aus D nach E hindurch. Dagegen ist die Verbindung unterbrochen, sobald man B aus A unter Zusammendrücken der Glasfeder F[1]) herauszieht. Zum Feststellen des Ventiles in dieser zweiten Lage dient der Blechbügel G; er wird zwischen den Rand von C und den an E angebrachten Wulst H geschoben. Dieses Doppelventil arbeitet sehr zuverlässig, und zwar unabhängig von den Drucken, welche in den durch das Ventil getrennten Apparatteilen herrschen[2]).

Zum Befestigen[3]) der Ventilkörper in den Glasschliffen dient ein Tröpfchen eines geeigneten Kittes oder von Marineleim. Das notwendige quecksilberdichte Schließen wird in der Regel durch den Schliff ohne weiteres bewirkt[4]); erforderlichenfalls wird es durch Einreiben der Ventilschlifffläche mit etwas Talkum sicher erreicht. Schmutzig gewordene Ventilkörper sind durch Ausglühen (nicht zu schnell erhitzen, weil sonst Risse auftreten) zu reinigen. Da die poröse Masse nicht sehr hart, wesentlich weicher als Glas ist, muß sie mit etwas Vorsicht behandelt werden.

Die Anführung einiger Versuche über die Gasdurchlässigkeit der Ventile gebe ein Bild von der Porosität der Ventilkörpermasse. Selbstverständlich ist die Durchlässigkeit sehr abhängig von der Wandstärke der Ventilkörper und wechselt deshalb von Stück zu Stück. Die nachstehenden Zahlen sind die beobachteten Niedrigst- und Höchstwerte der Luftmengen, welche durch die Ventile aus der Atmosphäre in ein Vakuum hinein minutlich einströmten:

1. Kleines einfaches Ventil (III): 870 bis 1200 ccm.

2. Langes einfaches Ventil (IV): über 3000 ccm.

3. Zwei kleine einfache unter Quecksilber gegeneinander gedrückte Ventile: 39 bis 52 ccm.

4. Innenstück (B) des Doppelventils (II). 800 ccm.

5. Doppelventil (V): 198 (120) bis 252 (180) ccm: Die eingeklammerten Werte sind beim einfachen Einsetzen von B in das becherförmige Stück A erhalten, die nicht eingeklammerten, wenn die Berührung durch leichtes Eindrehen von B in A inniger gemacht wurde. Dauerndes stärkeres Gegeneinanderdrücken der Ventilteile nach dem Einsetzen ist zwecklos. Das Wiedertrennen beider Stücke macht auch dann keine Schwierigkeit, wenn ein Teil evakuiert, der andre mit Gas gefüllt ist. — Trotz der Durchlässigkeit der porösen Masse erfordert das vollständige Evakuieren größerer Gefäße durch das Doppelventil hindurch natürlich längere Zeit. Der Druck in einem 1350 ccm fassenden Kolben[1]) sank von anfangs 760 mm nach

5	15	30 Min.,	1	2	6	8	10 Std. auf
391	189	73	20,5	3	0,15	0,002	0,0006 mm.

Er stieg beim Wiedereinlassen von Luft in den leeren Kolben durch das Doppelventil hindurch

nach 5	10	15 Min. auf
485	682	741 mm.

Eine störende Adsorption von Luft und anderen Gasen an der porösen Masse findet nicht statt, was für die Verwendung der Ventile im Hochvakuum von Vorteil ist.

Dr. R. Becker-Bergedorf: Zur Theorie der Detonation.

Auf allgemeiner thermodynamischer Grundlage werden — im Anschluß an spezielle Arbeiten von Jouguet und Crussard — Gesetzmäßigkeiten für das Fortschreiten einer chemischen Umsetzung durch eine reaktionsfähige Masse hindurch abgeleitet. In der Diskusion bestreitet Herr Nernst, daß die Ausführungen des Vortragenden die Erkenntnis des Vorganges der Detonation fördern und lehnt seine Theorie als eine rein formale ab.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Theodor Paul-München: Die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat.

Die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat beruht in erster Linie auf dem chemischen Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat. Obwohl sich die Einwirkung dieses Salzes auf die Weinsäure im allgemeinen nach der Reaktionsgleichung abspielt:

$$K_2C_4H_4O_6 + H_2C_4H_4O_6 = 2HKC_4H_4O_6,$$

wobei sich das Monokaliumtartrat nach Über-

1) Die erforderliche Beweglichkeit des Ventils kann auch ohne die Glasfeder durch Einschaltung eines Bleirohres, welches mit den Glasteilen durch Marineleim gasdicht verkittet ist, erzielt werden.

2) Natürlich dürfen diese Drucke nicht über Atmosphärendruck hinausgehen, da sonst die Gase durch die Ventilkörper nach außen entweichen würden.

3) Unnötig, wenn in der an das Ventil angeschlossenen Apparatur Unterdruck besteht.

4) Prüfen durch Evakuieren des in Quecksilber getauchten Ventils, z. B. mit der Wasserstrahlluftpumpe.

1) Der Kolben war an das untere Ventilstück (A) angeschlossen; B stand mit einer Gaedeschen Quecksilberluftpumpe in Verbindung.

schreitung seines Löslichkeitsproduktes aus der Lösung ausscheidet, gestaltet sich doch die Verminderung der Wasserstoffionen in der Lösung, auf die es hier ankommt, bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat wesentlich komplizierter. Da der Weinstein im Wasser ziemlich löslich ist (1 Liter reines CO_2-freies Wasser löst bei + 18° 4,903 g = 0,02607 g-Mol $HKC_4H_4O_6$), so findet zunächst beim Hinzufügen des Dikaliumtartrats eine Anreicherung der Lösung an Monokaliumtartrat statt, die eine starke Rückdrängung der Wasserstoffdissoziation der Weinsäure zur Folge hat. Nachdem die Ausscheidung des Weinsteins begonnen hat, geht bei weiterem Zusatz von Dikaliumtartrat die Verminderung der Wasserstoffionen regelmäßiger vor sich. Die hierbei auftretenden Gleichgewichte wurden theoretisch und experimentell untersucht, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung ergab.

Die deutschen Weißweine enthalten im Durchschnitt 80 g Alkohol im Liter. Dieser Alkoholgehalt vermindert die Löslichkeit des Weinsteins sehr erheblich (1 Liter wässeriger Alkohol, der 80 g Alkohol im Liter enthält, löst bei + 18° 2,935 g = 0,01560 g-Mol $HKC_4H_4O_6$), und infolgedessen verschieben sich die chemischen Gleichgewichte bei der Entsäuerung einer solchen alkoholhaltigen Weinsäurelösung mit Dikaliumtartrat gegenüber der wässerigen Lösung wesentlich. Dies hat u. a. zur Folge, daß die in der letzteren am Anfang beobachtete unverhältnismäßig starke Verminderung der Wasserstoffionen sich anders gestaltet. Auch diese Gleichgewichte wurden eingehend untersucht.

Obwohl der Wein bei seinem Werdegang infolge der Abscheidung von Weinstein zeitweise eine gesättigte Lösung von Monokaliumtartrat darstellt, vermag der fertige Wein im allgemeinen noch erhebliche Mengen davon aufzunehmen. So lösten sich in einem Moselwein (Thörnicher 1913 er, vom Säuregrad 1,12 = 1,12 mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 Liter) 0,6950 g $HKC_4H_4O_6$, und in einem Pfalzwein (Deidesheimer Kieselberg 1913 er, vom Säuregrad 0,611 = 0,611 mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 Liter) 0,8390 g $HKC_4H_4O_6$. Da der Wein bereits Weinstein gelöst enthält, so läßt sich erwarten, daß die in jenen Lösungsmitteln beobachtete anfängliche große Säuregradsverminderung erheblich geringer ist. Wie die an einigen naturreinen Weinen aus verschiedenen deutschen Weinbaugebieten mit Dikaliumtartrat angestellten Versuche lehrten, ist dies tatsächlich der Fall. Beim Wein gestalten sich die Verhältnisse insofern komplizierter, als er außer der Weinsäure noch andere Säuren, wie Milchsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure in geringen Mengen enthält.

Bei der Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat gelangen keine Fremdkörper in den Wein, da Weinsäure und Kalium in jedem Wein vorhanden sind. Außerdem werden diese Stoffe größtenteils wieder ausgeschieden. Vor der Entsäuerung mit kohlensaurem Kalk hat diese Methode den Vorteil, daß sie keinen so tiefen Eingriff in das Wesen des Weines bedeutet und keine längere Lagerung nach der Entsäuerung bedingt. Die Abscheidung des gebildeten Weinsteins geht wegen seiner Eigenschaft, gut zu kristallisieren, glatt und im wesentlichen ohne Auftreten von Trübungen vor sich, so daß der Wein alsbald trinkfertig ist. Von besonderem Interesse ist die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat im Hinblick auf den während des gegenwärtigen Krieges bestehenden und in den nächsten Jahren zu erwartenden Zuckermangel. Da nach den derzeitigen gesetzlichen Bestimmungen diese Entsäuerung nicht zulässig ist, dürfte es zweckmäßig sein, das Dikaliumtartrat in die Zahl der Stoffe aufzunehmen, die bei der Kellerbehandlung (§ 4 des Weingesetzes vom 7. April 1909) dem Wein zugesetzt werden dürfen.

Im Anschluß an diesen Vortrag wurde während der Mittagspause eine interessante Versuchsreihe unter Mitwirkung der Teilnehmer durchgeführt. Ihr Zweck war, zu demonstrieren, daß der Säuregeschmack des Weines parallel geht der darin vorhandenen Konzentration der Wasserstoffionen. Dazu waren in einem besonderen Raum eine größere Anzahl von Gläserreihen aufgestellt, deren jede aus vier Gläsern bestand, die mit Buchstaben bezeichnet waren. Eines der vier Gläser enthielt den unvermischten — ziemlich sauren — Wein, während sich in den übrigen drei derselbe Wein, aber stufenweise mit Dikaliumtartrat entsäuert, befand. Jeder der Teilnehmer hatte die Reihenfolge der Weine nach der Stärke ihres sauren Geschmacks geordnet aufzuschreiben. Das Ergebnis war, daß — wenn man die Anordnung mit einer einzigen Fehlbestimmung noch als richtig gelten läßt — 86 Proz. zutreffende Angaben gemacht wurden. An aufgestellten Säurelösungen konnten die Feststellungen über die Säureempfindlichkeit unserer Geschmacksorgane geprüft werden. Lösungen, die weniger als 0,2 mg-Ion im Liter enthalten, schmecken kaum sauer, solche über 1,4 mg-Ion im Liter stark sauer. Der Säuregehalt der deutschen Weißweine schwankt im allgemeinen zwischen 0,17 und 1,61 mg-Ion Wasserstoff im Liter.

An den Vortrag schloß sich noch die Vorführung eines Apparates zur Polarisation bei verschiedenen Temperaturen, insbesondere von Zuckerlösungen während der Inversion.

Die Zuckerinversion hat sich als ein sehr

brauchbares und zuverlässiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in wässerigen und wässerig-alkoholischen Lösungen erwiesen, und sie bietet insbesondere den Vorteil, daß man auch sehr kleine Konzentrationen mit genügender Genauigkeit messen kann. Da hierbei die Inversion bei höheren Temperaturen bis zu $+100^0$ vorgenommen werden muß, pflegte man bisher die Flüssigkeit auf verschiedene Röhrchen zu verteilen und diese in einen Thermostat einzustellen, der durch eine siedende Flüssigkeit auf konstanter Temperatur erhalten wurde. Dieses Verfahren ist mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden, da die Siedetemperatur vom jeweiligen Luftdruck abhängig ist und außerdem der Inversionsvorgang beim Polarisieren unterbrochen werden muß. Außerdem kommt man vielfach mit einer Temperatur nicht aus, weil bei kleinen Säuregraden die Inversion zu langsam und bei größeren zu schnell verläuft.

Es wurde also ein Thermostat konstruiert, in welchem man die Inversionstemperatur mit einer elektrischen Heizvorrichtung beliebig wechseln und dabei bis auf einige hundertstel Grad konstant erhalten kann. Der Apparat erlaubt, den Inversionsvorgang fortlaufend messend zu verfolgen.

Prof. Dr. M. Bodenstein-Hannover: Die physikalisch-chemischen Bedingungen der hüttenmännischen Zinkgewinnung.

Die Reduktionen des Zinkoxyds und die des Kaliumkarbonats durch Kohlenstoff zu Zink bzw. Kalium und Kohlenoxyd lassen sich als analoge Vorgänge auffassen. Beide erfolgen bei heller Rotglut in der Weise, daß Druck und Temperatur einander bestimmen. Sie sind somit durchaus einer Verdampfung bzw. Sublimation zu vergleichen: Bei gegebenem Außendruck tritt die Reaktion bei der Temperatur ein, bei der die gasförmigen Reaktionsprodukte jenen Außendruck überwinden. Auffallend ist, daß die Bildungstemperaturen der beiden Metalle so nahe aneinander liegen, obwohl das Zink relativ viel edler ist als das Kalium, was ja auch in den Verbrennungswärmen der beiden Metalle zum Ausdruck kommt, die für äquivalente Mengen bei Zink 86000 cal und bei Kalium 281000 cal beträgt. Die Verhältnisse werden verständlich bei Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems. Die Näherungsformel lautet

$$\log K_p = -\frac{Q}{4{,}571}\,T + \Sigma\nu\,1{,}75\,T + \Sigma\nu\,\mathfrak{C}$$

worin K_p die Konstante des chemischen Gleichgewichts bei konstantem Druck, Q die Wärmetönung der Reaktion, ν die algebraische Summe der reagierenden Moleküle und $\mathfrak{C}$ die chemischen Konstanten bedeutet. Die Betrachtung der beiden Reaktionsgleichungen $Zn + CO = ZnO + C + 89600$ cal und $2K + 3CO = K_2CO_3 + 2C + 235600$ cal zeigt, daß im ersten Fall in der Gasphase $\Sigma\nu = 2$, im zweiten $\Sigma\nu = 5$ ist. Man erkennt, daß daraus eine Kompensation des negativen Gliedes für die Wärmetönung erfolgen kann.

Gegenstand der Messungen war zunächst der Temperaturpunkt, bei dem das System $ZnO + C$ „siedet", d. h. lebhaft Kohlenoxyd und Zinkdampf entwickelt; Methode die thermische Analyse; Anheizen des Gemenges und Beobachtung der durch den Wärmeverbrauch der Reaktion bedingten Verzögerung des Temperaturanstiegs. Diese Messungen wurden unterstützt durch Beobachtung der Gasgeschwindigkeit mit dem Rotameser. Ihr Ergebnis war:

Druck . . .	760	266	86	28 mm *Hg*.
Temperatur .	1012	982	946	905^0 C.

Sie waren gut reproduzierbar und wurden bestätigt durch Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme, die ein im elektrischen Ofen erhitzter leichter Graphittiegel mit $ZnO + C$ beim Temperaturanstieg bei konstantem Druck zeigte, erkennbar an der Änderung der Angaben einer Federwage, auf der er, durch Vermittlung eines langen leichten Stabes, stand, oder auch durch direkte Wägung nach Erhitzung auf verschiedene Temperaturen.

Berechnet man aus der Verschiebung dieses „Siedepunktes" mit dem Druck die Wärmetönung der Reaktion, so erhält man unmögliche Werte:

$1012-982^0$, $982-946^0$, $946-905^0$.
-219300 cal, -185660 cal, -151300 cal.

Die Annahme, daß die gemessene Umsetzung nicht die angenommene sei, sondern diese

$$2ZnO + C = 2Zn + CO_2$$

(der dann die annähernde Einstellung des Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewichtes nachträglich folgt), stimmt zwar zu Beobachtungen über das Auftreten von Kohlensäure in der Praxis auch bei diesen Versuchen, aber sie beseitigt den Widerspruch nicht. Daher wurde vermutet, daß die beobachteten Werte nicht Gleichgewichten entsprechen, sondern nur die Punkte darstellen, wo die Reaktion für die benutzten Meßmethoden hinreichend geschwind wird.

Messung wirklicher Gleichgewichtsdrucke gelang in einem kleinen Apparat von Quarzglas: ein Röhrchen von etwa 20 ccm, das lange Zeit auf definierte Temperaturen erhitzt wurde, enthielt ein Graphitbüchschen mit $ZnO + C$, das

darin entwickelte Gas drückte auf ein kurzes Manometer von geschmolzenem Blei, dessen Bewegung kompensiert wurde durch Stickstoff. Zur Erkennung der Einstellung diente ein auf der Stickstoffseite schwimmendes Zylinderchen von Graphit, dessen Stellung durch Vermittlung eines Quarzstabes vor einer oberhalb des Ofens befindlichen Skale abgelesen werden konnte. Diese Gleichgewichte stellen sich außerordentlich langsam ein, bisweilen erst nach Tagen, sind von beiden Seiten erreichbar und geben die Werte:

Temperatur	596	627	665	695	729	756	995° C.
Druck . .	4.6	10.3	24.9	55.4	160	387	1255 mm Hg.

Sie liefern für die Wärmetönung im Mittel —94000 cal, eine mit den für Zimmertemperatur gemessenen —86000 und den spezifischen Wärmen befriedigend übereinstimmende Zahl. Aber ihre genaue Durchrechnung ist zurzeit noch nicht möglich. Es gehen in diese zwei noch nicht hinreichend bekannte weitere Gleichgewichte ein: das von Kohlenoxyd, Kohle und Kohlendioxyd, weil bei den unerwartet niedrigen Temperaturen das letztere bereits in merklicher Menge auch im Gleichgewicht auftritt, und das des gesättigten Zinkdampfes. Denn schon von etwa 712° an erreicht der Druck des durch die Reaktion gebildeten Zinkdampfes den der Sättigung, bei den höheren Temperaturen ist also eine Phase mehr, das flüssige Zink, im System vertreten.

Für die Praxis der hüttenmännischen Zinkgewinnung ergibt sich aus diesen Messungen, daß es an sich möglich ist, auch ohne Anwendung von Überdruck, schon beim Atmosphärendruck auf flüssiges Zink zu arbeiten, daß aber leider die Geschwindigkeit der Umsetzung derart gering ist, daß ihre Durchführung wohl kaum in Frage kommt.

Prof. Dr. D. Holde-Berlin. Über die Prüfung kolloidaler Graphite.

Der Mangel an Schmiermitteln hat zur Heranziehung des Graphits in größerem Umfange geführt. Der Verfasser hat eine Reihe von Methoden zur Untersuchung natürlichen und künstlichen Graphits nachgeprüft. Hervorgehoben sei aus seinen Ergebnissen, daß die bisherige Angabe, die Ursache der gefürchteten Koagulierung der Graphitoleosole liege im Säuregehalt der Verdünnungsöle, wohl nur für wenige Fälle zutreffend ist, zumal die normalen raffinierten Maschinenöle säurefrei sind oder höchstens unschädliche Spuren organischer Säuren enthalten. In der Maschinentechnik kann man bis zu einem gewissen Grade den Schädigungen der Koagulierung durch Benutzung zähflüssiger Verdünnungsöle begegnen.

Prof. Dr. W. Böttger-Leipzig: Herstellung fadenförmiger Kristalle (Kristalldraht für Glühlampen) nach dem Verfahren der Firma Julius Pintsch, A.-G.

Die Bearbeiter des Verfahrens sind von der Erkenntnis ausgegangen, daß gespritzten Fäden aus Wolfram, die auch nach dem Brennen und Formieren äußerst zerbrechlich sind, durch Zusatz gewisser Oxyde, wie Thoriumoxyd, Knickbarkeit und Duktilität erteilt werden kann. Die genaue Aufklärung dieses Effekts hat zu dem in technischer wie auch in wissenschaftlicher Beziehung gleich bedeutsamen Fortschritte in der Glühlampenindustrie geführt. Die nähere Untersuchung derartiger Fäden in geeigneter Beleuchtung ließ erkennen, daß die Fäden aus zahlreichen Stücken mit glänzenden Flächen und scharfen Kanten bestehen. Die einzelnen Stücke besitzen eine alle Erwartungen übertreffende Knickbarkeit, während die Fäden an den Stellen, an denen derartige, deutliche Anzeichen kristallinischer Struktur aufweisende und in ihrer Längsrichtung gegeneinander gedrehte Absätze zusammenstoßen, bei dem Versuch, sie zu biegen, außerordentlich leicht durchbrechen.

Von dieser fundamentalen Feststellung ausgehend ergab sich die Aufgabe, Bedingungen herzustellen, unter denen die Ausbildung möglichst langer fadenförmiger Kristalle mit möglichst wenig Stoßstellen mit Sicherheit vor sich geht. Da, wie sich sehr bald herausstellte, die Verteilung des Thoriumoxyds eine entscheidende Rolle spielt, handelte es sich zunächst darum, das Thoriumoxyd in geeigneter Menge (am günstigsten wirkt ein Zusatz von 2 Proz.) dem Metall in höchst gleichmäßiger Weise einzuverleiben. Aus dem Metall wird unter Zusatz eines Bindemittels eine Paste geknetet und diese zu Fäden verspritzt. Diese Fäden sind zu brennen, gegebenenfalls zu entkohlen und zu formieren, d. h. es soll den Fäden ein festes Gefüge erteilt werden, so daß beim Brennen in der Lampe keine merkbare Verdichtung und damit Änderung der Dimensionen mehr eintritt. Diese nach bekannten Grundsätzen durchzuführenden Maßnahmen mußten in solcher Weise abgeändert werden, daß die durch den Thoriumzusatz ganz offenbar begünstigte Ausbildung kristallinischen Gefüges in einer ganz bestimmten Richtung und möglichst ohne Unterbrechung der einmal eingeleiteten Kristallbildung zur Entwicklung kommt. Es bestand im besonderen die Aufgabe, die Fäden nach Passieren einer Vorwärmzone, in der die Vorbereitung (Brennen usw.) derselben sowie Auflösung des Thoriumoxyds stattfindet, mit schroffem Anstieg der Temperatur durch eine Temperaturzone (2400 bis 2600°) zu leiten,

in der die Fertigformierung und die Kristallisation vor sich geht, in solchem Tempo, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Durchführung des Fadens übertrifft. — Die Überwindung der außerordentlichen Schwierigkeiten ist schließlich mit einem sehr sinnreich konstruierten, nur wenige Zentimeter hohen Apparat gelungen, nachdem man zunächst mit einem mehrere Meter hohen Apparate das schwierige Problem in Angriff genommen hatte.

Daß der so gewonnene Draht tatsächlich kristallinisches Gefüge mit Individuen von zum Teil vielen Metern Länge bei nur einigen hundertstel Millimetern Durchmesser besitzt, läßt sich bei der Untersuchung angeätzter Fäden erkennen. Dabei bilden sich auch die äußeren Merkmale von Kristallen — die Begrenzung durch ebene Flächen — aus, was übrigens auch nach längerem Brennen in der Birne und bei manchen Kristallen schon nach dem Formieren eintritt. Der ursprünglich nahezu kreisförmige Querschnitt weist danach achteckige Begrenzung auf. — Von besonderem Interesse ist die noch nicht völlig geklärte Frage, ob das Thorium (-oxyd) in Gestalt einer festen Lösung im ausgebildeten Kristall vorhanden ist, und die nach dem Mechanismus der Kristallbildung in einer bestimmten Richtung, der Längsachse des Fadens.

Die Glühfäden aus Kristalldraht weisen gegenüber den gezogenen Fäden den sehr wesentlichen Vorzug auf, daß sie auch bei längerer Brenndauer nicht den Veränderungen unterliegen, die man als Rekristallisation bezeichnet. Beim gezogenen Draht tritt dies schon nach kurzer Zeit ein, mit dem Erfolg, daß die Fäden im kalten Zustande schon bei leichter Berührung zerbrechen, während der Kristalldraht als ein stabiles Gebilde dieser Zustandsänderung nicht ausgesetzt ist.

Das geschilderte Verfahren ist von den Herren Oberingenieur Otto Schaller und Dr. Orbig von der Julius Pintsch A.-G. ausgearbeitet worden.

Der Vortrag fand eine sehr willkommene und dankenswerte Ergänzung dadurch, daß die Firma Pintsch die Teilnehmer für den Tag nach der Versammlung in ihre Fabrik eingeladen hatte und dort die technische Durchführung des Verfahrens in großzügiger Weise bis in alle Einzelheiten besichtigen ließ.

Dr. J. Eggert und Dr. H. Schimank-Berlin: Einige Vorlesungsversuche zur Theorie der Explosivstoffe.

Über ihre schönen, im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgearbeiteten Versuche haben die Verfasser auf Bitte des Referenten nachfolgenden Bericht für die Physikal. Zeitschr. eingesandt.

Will man möglichst knapp die charakteristischen Eigenschaften der Explosivstoffe aufzählen, so kann man dies etwa durch die Definition tun: Explosivstoffe sind Systeme, die exothermer chemischer Umsetzung fähig sind, Sensibilität besitzen, d. h. bei denen der Reaktionsvorgang durch geeignete meist spezifische Mittel ausgelöst wird, und die bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit lediglich oder vorwiegend gasförmige Reaktionsprodukte liefern.

Zur Demonstration der Gasentwicklung benutzt man statt des üblichen Schwarzpulvers vorteilhaft ein trägeres Pulver, das man durch innige Zusammenmischung von gut getrocknetem Ammonnitrat und Buchenholzkohle im Verhältnis 9 : 1 erhält. Stopft man mit 3 g dieser Mischung eine abgeschnittene Infanteriegewehrpatrone, zündet durch übergeschütteten Feuerwerksatz und läßt nun das Ganze in ein Reagensglas gleiten, welches man durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr schnell verschließt, so kann man die sich entwickelnden Gase (bis auf den Wasserdampf) bequem und fast quantitativ in einer pneumatischen Wanne auffangen.

Während bei Atmosphärendruck die Verbrennung also sehr milde verläuft, geht sie bei Drucksteigerung in eine Explosion über, das Pulver wird treibfähig. Man kann dies zeigen, wenn man nacheinander, z. B. aus einer sogenannten „Scheintodpistole“ von 12 mm Kaliber, eine Pappatrone, die nur das Zündhütchen enthält, eine zweite, die darüber eine „Beiladung“ von 0,25 g Schwarzpulver enthält, und eine dritte mit der zugefügten Hauptladung von 2 g Ammonsalpeterpulver verschießt. Die wachsende Stärke des Knalls macht den Effekt sehr deutlich.

Eine ähnliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit findet auch beim Schwarzpulver statt, nur ist für das Auge der Unterschied zwischen der Zeitdauer der Verpuffungsflamme und des Feuers vor der Mündung der Waffe nicht wahrnehmbar. Er wird es aber sogleich, wenn man die Flammenerscheinung zur Beleuchtung eines Sektorausschnittes benutzt, der mit einer Geschwindigkeit von 5 Umdrehungen in der Sekunde umläuft.

Wesentlich verschieden von den geschilderten Erscheinungen sind die Vorgänge bei der Detonation. Die Art der Auslösung spielt hierbei eine maßgebende Rolle, und während ein geeigneter Explosivstoff, z. B. ein Cheddit aus Kaliumchlorat und Milchzucker im Verhältnis 1 : 1, bei Zündung mit der Flamme ruhig abbrennt, detoniert er auf dem Amboß unter der

Fig. 3.

Wirkung eines Hammerschlags oder bei Anwendung einer Sprengkapsel. — Als angenähertes Maß der Wirkung der Detonation dient in der Praxis die Aufbauchung eines Trautzschen Bleiblockes. Bildet man einen solchen Block aus plastischem Ton nach, so läßt sich im Kleinen und ganz gefahrlos dasselbe zeigen. Fig. 3 zeigt links den Durchschnitt durch einen Tonblock, der nur das ursprüngliche Bohrloch enthält, in der Mitte die Aufbauchung dieser Bohrung durch die Sprengkapsel allein, rechts die bei weitem stärkere Wirkung, die man erhält, wenn das Bohrloch mit 0,5 g Cheddit mit eingesetzter Sprengkapsel beschickt wird. Die Sprengkapsel besteht aus einem Stück Zündschnur, um dessen eines Ende ein Streifen Stanniolpapier zwei- bis dreimal herumgewickelt ist, so daß sich ein kleiner, einseitig durch die Zündschnur geschlossener Hohlzylinder bildet. In diesen werden ungefähr 30 mg Silberazid (AgN_3) mit einem passenden Holzstäbchen sanft eingedrückt; darauf wird die Kapsel durch Umlegen des überstehenden Stanniolrandes verschlossen.

Die außerordentliche Brisanz der Initialsprengstoffe, deren Vertreter das Silberazid darstellt, läßt sich schließlich dadurch zeigen, daß man ein etwa hirsekorngroßes Stück Azid frei auf eine dünne Glasplatte, etwa eine abgewaschene photographische Platte legt, die hohl

Fig. 4.

auf einem Dreifuß ruht. Führt man nun durch Berühren mit einem glimmenden Holzspan die Detonation herbei, so wird die Platte durchschlagen, oftmals ohne daß von dem entstehenden Loch Sprünge weiter laufen. Fig. 4 gibt das Aussehen einer solchen durchschlagenen Glasplatte wieder.

Zusammenfassung.

Durch einige einfache und gefahrlose Versuche können folgende wesentlichste Eigenschaften der Explosivstoffe erläutert werden:

1. die Gasentwicklung bei langsam verlaufender chemischer Reaktion, wenn diese überhaupt einmal eingeleitet ist,
2. die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit, mit der bei verschiedenem Druck die chemische Umsetzung stattfindet,
3. der Unterschied bei der Verbrennung oder der Detonation eines Sprengstoffes,
4. Die brisante Wirkung eines Initialsprengstoffes.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Förster-Dresden: Die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat in alkalischer Lösung.

Der Vortrag bietet ausschließlich chemisches Interesse. Ebenso der folgende des Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. K. Elbs-Gießen: Beispiel für umkehrbare Reaktion und Komplexbildung.

Prof. Dr. R. Zsigmondy-Göttingen: Über Koagulation.

Wie bei Gasen Abweichungen vom Boyleschen Gesetz bei höheren Konzentrationen besonders auffällig sind, so konnte man Ähnliches auch bei kolloiden Lösungen und Suspensionen erwarten. In der Tat wurde Derartiges bei Rauchteilchen von R. Lorenz und Eitel und bei Gummiguttemulsionen von Costatin beobachtet, und die Art der Abweichung läßt auf Abstoßung der einander stark genäherten Teilchen schließen. Ebenso läßt sich aus zahlreichen Tatsachen folgern, daß auch bei normal elektrisch geladenen Kolloidteilchen der verdünnten Hydrosole Abstoßung eintritt, sobald die Teilchen durch die Brownsche Bewegung einander sehr stark genähert werden. Reine kolloide Goldlösungen würden nicht jahrelang haltbar sein, wenn deren Ultramikronen bei ihren Zusammenstößen bis zur Berührung kommen würden.

Umgekehrt macht es die nach Entladung der Teilchen sehr schnell eintretende weitgehende irreversible Koagulation derselben Goldhydrosole wahrscheinlich, daß zwischen den unelektrischen Teilchen Anziehungskräfte bestehen, welche die Koagulation beschleunigen.

Nimmt man an, daß die Teilchen (im isoelektrischen Gebiet) von Anziehungssphären umgeben sind, derart, daß jedes Teilchen, dessen Mittelpunkt in die Anziehungssphäre eines zweiten gelangt, sich momentan mit ihm vereinigt, so muß die Größe des Radius dieser Sphäre (R) von wesentlichem Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit sein. Die Koagulationszeit T (Zeit, die zur Verminderung der Teilchenzahl auf die Hälfte gebracht wird) wird dann bei vollständiger Entladung der Teilchen bestimmt sein von der ursprünglichen Teilchenzahl n_0, vom Diffusionskoeffizienten D der Brownschen Bewegung und von der Größe des Radius R. Eine neue, auf derartigen Grundlagen ruhende Theorie der Koagulation hat v. Smoluchowski gegeben und darüber in Göttingen vorgetragen[1]). Voraussetzung für die Prüfung seiner Formel, die aus der Änderung der Teilchenzahlen mit der Zeit den Radius der Attraktionssphäre berechnen läßt, ist allerdings, daß es gelingt, die Ultramikronen möglichst momentan zu entladen, und daß alle störenden Momente, die bei der langsamen Koagulation zuweilen beobachtet worden sind, durch geeignete Versuchsbedingungen ausgeschaltet werden.

Die Vorarbeit zu der eigentlichen ultramikroskopischen Untersuchung des Koagulationsvorgangs hat schon zu recht interessanten Resultaten geführt und überraschend einfache Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Als Indikator für die bis zu einem bestimmten Grade vorgeschrittene Koagulation diente dabei der Farbenübergang der Flüssigkeit von Rot in eine leicht erkennbare Nuance von Violettrot. Die zugehörige Zeit wird als Koagulationszeit $t_{(VR)}$ bezeichnet.

Es zeigte sich, daß jede reine kolloide Goldlösung, die in bestimmter Konzentration zur Anwendung kommt, ein Gebiet kleinster Koagulationszeit besitzt, das bei mäßiger Elektrolytkonzentration schon erreicht wird und sich über weite Gebiete derselben erstreckt.

Die kleinste Koagulationszeit ist unabhängig von der Art des Elektrolyten, vorausgesetzt, daß man gewisse Vorsichtsmaßregeln anwendet und Umladung sowie Schutzwirkung durch Hydrolysenprodukte vermeidet.

Bei einem bestimmten Goldhydrosol wächst die Koagulationszeit annähernd umgekehrt proportional der Goldkonzentration.

Die ultramikroskopische Untersuchung des Koagulationsvorgangs hat zu einer Bestätigung der v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie und zur Erkenntnis geführt, daß die entladenen Ultramikronen der Goldhydrosole sich auf kleine Entfernungen bereits anziehen, daß die berechneten Radien der Attraktionssphären aber von der Größenordnung der Teilchenradien sind und diese nur um das Zwei- bis Dreifache übertreffen.

Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg: Die Elektrochemie der Taschenlampenbatterien.

Unser jährlicher Verbrauch an Taschenlampenbatterien ist auf dreißig Millionen Stück zu schätzen. Als Lampen verwendet man jetzt fast durchgehends Osramlampen für 0,2 Amp. und 3,5 Volt, die von ausgezeichneter Güte und Gleichmäßigkeit sind. Dagegen schwankt die Güte der Batterien in weiten Grenzen. In den äußeren Abmessungen wird Einheitlichkeit gewährleistet durch den Verband der Fabriken von Taschenlampenbatterien in Deutschland E. V. Die Batterien bestehen aus drei kleinen Trockenelementen von der Leclanché-Art. Ein Zinkbecher bildet den negativen Pol des Elements, ein Kohlestäbchen den positiven, der mit einer feingepulverten Mischung aus Braunstein (Mangansuperoxyd) und — zur Erhöhung der Leitfähigkeit — Graphit umgeben ist. Das in Gaze gehüllte Gemisch füllt das Zinkbecherchen fast aus. Der enge ringförmige Zwischenraum enthält den Elektrolyten, eine Lösung verschiedener Salze, hauptsächlich Chlorammonium und Chlorzink in Wasser, welche durch Mehlzusatz zu einem Schleim verdickt ist. (Wie hier lediglich die roheste Empirie herrscht, mag daraus hervorgehen, daß die in der Diskussion gestellte Frage, welchen Zweck der Zusatz von Chlorzink haben solle, aus der Versammlung von Elektrochemikern nicht beantwortet werden konnte und die Ansicht am meisten Beifall fand, daß Chlorzink nur schädigend wirken könne.) Bei der Entladung geht weder die Auflösung des Zinks glatt vor sich noch die Sauerstoffabgabe von seiten des Mangansuperoxyds. Am Zink bildet sich eine graue Oxydschicht und aus dem Elektrolyten werden am Zink weiße Körner von basischen Zinksalzen ausgeschieden, die den inneren Widerstand des Elements auf das Doppelte bis Dreifache des Anfangswiderstands erhöhen. Diese störenden Einflüsse machen sich um so mehr geltend, je höher die Stromstärke ist und je weniger Ruhepausen man der Batterie gönnt. An der anderen Elektrode bewirkt die Trägheit des Depolarisators ein Sinken der Spannung während der Stromabgabe, welches während der Ruhepause zuerst mehr, dann weniger rückgängig gemacht wird, bis schließlich die Entladungsspannung unter die zulässige Grenze sinkt, lange bevor alles Mangansuperoxyd

1) Diese Zeitschr. 17. 287—599, 1916; ausführlicher demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

verbraucht ist. Für die Prüfung der Batterien ist vom Verband Deutscher Elektrotechniker vorgeschrieben, daß sie durch einen Widerstand von 15 Ohm geschlossen werden und die Zeit bestimmt wird, innerhalb deren die Spannung auf 1,8 Volt absinkt. Die Verbandsbatterie soll bei dieser Prüfung eine Brenndauer von drei Stunden aufweisen, dem entspricht bei längeren Ruhepausen erfahrungsgemäß etwa $4^1/_2$ Stunden Brenndauer. Beim Lagern nimmt ebenfalls die Spannung der Batterie allmählich ab durch chemische Umwandlungen, welche sich in der offenen Batterie langsam vollziehen.

Messungen des Vortragenden an Taschenlampenbatterien haben ergeben, daß die Leistung bei $^1/_8$ kg Gewicht 2,3 Wattstunden beträgt. Die Strommessung und Berechnung des Materialverbrauchs nach dem Faradayschen Gesetz ergab, daß 25 Proz. zuviel an Mangansuperoxyd verbraucht war und an Zink sogar 50—80 Proz. Die nach der Entladung unausgenutzt zurückbleibenden Materialien sind rund zwei Drittel des ursprünglich vorhandenen Zinks und Mangansuperoxyds, außerdem der Graphit. Diese großen Mengen wertvoller Stoffe werden jetzt zumeist fortgeworfen. Man sieht, daß die Taschenlampenbatterien eine ganze Anzahl aussichtsvoller Aufgaben bieten.

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. F. Mylius-Charlottenburg: Normierte Metalle.

Bei der experimentellen Erforschung der Eigenschaften metallischer Elemente, sowie bei ihrer Anwendung zu Normalbestimmungen, spielt der Reinheitsgrad eine ungemein wichtige Rolle. Metallische Präparate von absoluter Reinheit sind bekanntlich nicht herstellbar, solche vom höchsten erreichbaren Reinheitsgrade lassen sich meist nur in kleinen Mengen gewinnen. An ihrer Stelle können oft besonders reine technische Präparate angewandt werden, wenn sie nur analytisch sicher charakterisiert sind. Gleichartiges Material kann dabei den Vorteil haben, verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen miteinander vergleichbar zu machen. Auf Veranlassung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt können derartige, von bestimmten Firmen nach besonderen Methoden hergestellte Metalle von jetzt ab, nach Bestimmung ihrer Verunreinigungen, unter Beigabe amtlicher Prüfungsscheine, als „normierte Metalle“ in den Handel gebracht werden.

Als zulässige Grenze für die Massenverunreinigung ist dabei ein Maximalbetrag von 0,01 Proz. in Aussicht genommen (vierte Reinigungsstufe).

Mit dem von der Firma Kahlbaum zu beziehenden „normierten Zink“ ist der Anfang gemacht worden; weitere normierte Metalle werden folgen.

Prof. Dr. F. Krüger-Danzig-Langfuhr: Gasanalyse durch Leitfähigkeitsmessung.

Die stärkste Leitfähigkeit in Gasen wird durch die α-Strahlen einer radioaktiven Substanz, z. B. Polonium erzielt. Bei völliger Absorption der α-Strahlen ist die Ionisation und damit der Sättigungsstrom von der Natur des Gases unabhängig. Wählt man jedoch die Länge des Ionisationsgefäßes, parallel zu der die α-Strahlen steigen, so groß, daß sie gleich der Reichweite der Strahlen in dem dichteren von zwei untersuchten Gasen ist, so werden die α-Strahlen bei Füllung des Gefäßes mit einem weniger dichten Gase nicht mehr völlig absorbiert, die Ionisation und der Sättigungsstrom sind also geringer. Die Messung des Sättigungsstroms in einem derartigen Gefäße gestattet also, den Prozentgehalt in einem Gemisch zweier gegebener Gase zu bestimmen. Die Messung der hier in Betracht kommenden Ströme von der Größenordnung 10^{-9} Amp. oder weniger geschieht in der Regel mit Blättchenelektrometern oder Saitenelektrometern, indem die Geschwindigkeit des Zusammenfalls mit der Uhr gemessen wird; man kann aber auch stationäre Ausschläge messen, wenn man einen hinreichend großen Widerstand zu dem Elektrometer parallel schaltet. Die bisher hierzu benutzten Bronsonwiderstände wie auch die Campbelschen Äthylalkohol-Benzolwiderstände sind wenig befriedigend, sie gehorchen teils dem Ohmschen Gesetz nicht, teils sind sie zeitlich veränderlich. Der Vortragende hat deshalb durch Niederschlagen von Platin durch Kathodenzerstäubung auf Bernsteinstäben hochohmige Widerstände konstruiert, die allen Anforderungen genügen dürften und von denen er eine Serie von 7 Stück in dem Intervall von $5 \cdot 10^8$ bis $3 \cdot 10^{13}$ Ohm demonstriert.

Der Vorteil dieser elektrischen Methode vor den sonstigen Methoden zur Bestimmung des Prozentgehalts von Gasgemischen ist einmal die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ablesung, welche sie gestattet, dann besonders aber die Möglichkeit, die Ablesung weit entfernt von dem Orte zu machen, an dem sich das Gasgemisch befindet. Durch Anwendung sehr starker radioaktiver Präparate dürfte sich vielleicht auch die Anwendung direkt geeigneter Glühstrominstrumente ermöglichen lassen. Der Vortragende gibt noch eine Differentialschaltung an, welche kleine Änderungen im Prozentgehalt, etwa bis $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ Prozent zu messen gestattet.

Prof. Dr. H. von Euler-Stockholm: Über Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze.

Berechnet man die äquivalente Löslichkeitsänderung AS, welche von Salzen auf Nichtelektrolyte ausgeübt wird, nach der Formel:

$$AS = \frac{1}{n} \cdot \frac{l_w - l_s}{l_w},$$

wo n die Konzentration der Salzäquivalente bedeutet, l_w die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in Wasser und l_s seine Löslichkeit in der Salzlösung, so zeigt sich bekanntlich, daß die Reihenfolge der aussalzenden Wirkung unabhängig ist von der Natur der ausgesalzenen Nichtelektrolyte, daß also die äquivalente Löslichkeitsbeeinflussung eine additive Wirkung der beiden gelösten Substanzen ist.

Nach Untersuchungen an Salzgemischen und Stoffen, wie Quecksilbercyanid, sind die nichtdissoziierten Salzanteile an genannter Wirkung nicht beteiligt. und man kann also aus den Mittelwerten für AS die äquivalenten Löslichkeitsbeeinflussungen für die verschiedenen g-Ionen erhalten. Führt man eine solche Berechnung aus, so findet man u. a. für das NH_4-Ion einen negativen Wert, wonach also dieses Ion löslichkeitserhöhend wirkt.

In Verfolgung dieses Resultats hat der Verfasser auf seine alten Messungen an Aminen, besonders Anilinsalzen, zurückgegriffen, welche eine starke Löslichkeitserhöhung ergeben hatten.

Eine Erweiterung dieses Ergebnisses wurde in zwei Richtungen gesucht: 1. Ausgehend von dem Umstand, daß Anilinsalze die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen (während anorganische Salze, mit wenigen Ausnahmen, erhöhen). 2. Ausgehend von dem aromatischen Charakter des Anilins und dem bemerkenswerten Ergebnis E. Thorins, daß Äthyläther durch aliphatische Natriumsalze ausgesalzen, durch aromatische dagegen in Lösung gebracht wird.

Wie die Zahlen der Tabelle zeigen, wirken in den meisten Fällen diejenigen Salze, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, aussalzend; diejenigen, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, lösend. Indessen bestehen deutliche Ausnahmen von dieser Regel, von welchen hier Na-Butyrat und Na-Isovalerat aufgenommen sind.

Allgemeiner scheint die Regel Thorins zu gelten, wenigstens soweit es sich um nichtkolloide Stoffe handelt; in der Tabelle findet sich hiervon ein Ausnahmefall, nämlich die Löslichkeitserniedrigung von Na-Phtalat gegenüber Nitrobenzol.

Sowohl die hier behandelten Löslichkeitserhöhungen als die Löslichkeitserniedrigungen sind ausgesprochene Ionenwirkungen.

Tabelle.

Erhöhung der Löslichkeit und der Oberflächenspannung ist durch + bezeichnet, Erniedrigung durch —.

Elektrolyt	Änderung der Oberflächenspannung	AS Anilin	AS Nitrobenzol	AS Äthyläther
1 n. *Na* Chlorid	+ 1,7	— 0,29	—	— 0,42
1 n. *Na*-Sulfit	+ 3,6	— 0,45	—	— 0,53
1 n. *Na*-Azetat	+ 1,7	— 0,30	—	— 0,53
1 n. *Na*-Butyrat	— 9,7	— 0,30	—	—
1 n. *Na*-Isovalerat	— 28,3	— 0,48	—	—
1 n. Anilin-Nitrat	— 22,8	+ 0,45	+ 0,55	—
1 n. Picolin Nitrat	— 10,0	—	+ 0,31	—
1 n. *Na*-Benzoat	— 12,0	+ 0,05	—	+ 0,05 (Thorin)
1 n. NH_4-Benzoat	— 8,1	+ 0,274	+ 0,61	—
1 n. *Na*-Salizylat	— 9,0	+ 0,98	—	+ 0,20 (Thorin)
1 n. *Na*-Phtalat	+ 1,5	—	— 0,28	+ 0,015 (Thorin)
0,1 n. *Na*-Pikrat	± 0	—	+ 0,38	—

Die Messungen von Thorin an Äthyläther beziehen sich auf 0,5 n. Lösungen.

Prof. Dr. Rothmund-Prag: Über das sogen. Antozon.

Die bei der Einwirkung von Ozon auf gewisse Reduktionsmittel, wie Jodide, schweflige Säure, entstehenden Nebel, in deren Auftreten G. Meißner den Beweis für die Existenz einer dritten Sauerstoffmodifikation, des von Schönbein angenommenen Antozons, gesehen hatte, wurden untersucht. Es zeigte sich, daß die Nebel nur dann auftreten, wenn das Ozon bei Gegenwart von Wasser mit einem flüchtigen Bestandteil der Lösung reagiert. Aus der Analyse der Nebel läßt sich auf Grund einer von Townsend ausgesprochenen Annahme über die Ursache ihrer Beständigkeit die Größe der Nebeltröpchen berechnen; dieselbe wurde im allgemeinen der Größenordnung nach übereinstimmend mit dem aus der Fallgeschwindigkeit abgeleiteten Werte gefunden. Nur bei saurer Jodkaliumlösung ergaben sich merklich größere Werte; dies erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß hier neben der Jodsäure Wasserstoffperoxyd gebildet wird. Die Salmiaknebel verhalten sich ganz ähnlich. Es scheint, daß bei ganz verschiedenartigen Vorgängen Nebel von gleichen Eigenschaften entstehen.

Fräulein Dr. Kornfeld-Prag: Der Basenaustausch im Permutit.

Aluminiumhaltige Silikate, nach Gans „Alu-

minatsilikate", haben die Fähigkeit, aus wässerigen Neutralsalzlösungen Kationen aufzunehmen und dafür andere Kationen in äquivalenter Menge abzugeben. Ein solches „Aluminatsilikat" ist auch der von Gans für technische Zwecke hergestellte Permutit. Dieser diente als Material für die von Herrn Professor Rothmund und der Vortragenden gemeinsam angestellten Untersuchungen.

Das zu untersuchende System besteht aus zwei Phasen, einer wässerigen mit zwei verschiedenen Kationen und einem Anion, und einer festen, der Permutitphase, worin im Gleichgewicht ebenfalls die beiden Kationen vorkommen. Die relative Menge des ausgetauschten Salzes, im Verhältnis zu der im ganzen austauschbaren Menge, ist im Gleichgewicht durch die Konzentration der Lösung an den beiden Salzen gegeben. Bezeichnet man mit n die austauschbare Menge der Äquivalente im Permutit, mit $\frac{a}{v}$ und $\frac{b}{v}$ die Anfangskonzentrationen der beiden Kationen in der Lösung, mit x die ausgetauschte Menge, so ist demnach

$$\frac{x}{n} = f\left(\frac{a-x}{v}, \frac{b+x}{v}\right). \qquad (I)$$

Für den Fall gleichwertiger Ionen in verdünnten Lösungen geht diese Gleichung über in

$$\frac{x}{n} = f\left(\frac{b+x}{a-x}\right). \qquad (II)$$

Es wird ausdrücklich betont, daß diese Unabhängigkeit von der Verdünnung nur aus den Gesetzen verdünnter Lösungen gefolgert wurde, ohne daß dabei über die Art des Vorgangs im Permutit eine Voraussetzung gemacht wurde. Die von Wiegner[1]) und Gans[2]) aufgestellten Formeln werden mit der Gleichung (II) verglichen. Die von Wiegner verwendete Freundlichsche Formel erweist sich als unzureichend, da darin nur ein Kation berücksichtigt wird; dies hat auch Gans bereits hervorgehoben. Die Ganssche Formel für das Massenwirkungsgesetz läßt sich aus der Gleichung (II) dann ableiten, wenn der Permutit als eine feste Lösung betrachtet werden kann, für die die Gesetze verdünnter Lösungen Gültigkeit haben. Aber selbst unter dieser Voraussetzung gilt die Formel, wie Gleichung (II) überhaupt, nur für den Fall gleichwertiger Ionen.

Die eigenen Versuche wurden zunächst mit Natriumpermutit unternommen, der in feingepulvertem Zustande mit Silbernitratlösung und Natriumnitratlösung verschiedener Menge und Konzentration geschüttelt wurde. Das Gleichgewicht stellte sich binnen sehr kurzer Zeit ein; nach 5 Minuten dauerndem Schütteln wurde derselbe Punkt von beiden Seiten erreicht: das eine Mal wurden die beiden Lösungen gleichzeitig zugesetzt, das andere Mal erst die Silberlösung, dann geschüttelt, hierauf die Natriumlösung und wieder geschüttelt. Die ausgetauschte Menge wurde durch Bestimmung des Silbergehalts der Lösung nach der Volhardschen Methode ermittelt. Die Versuche erstreckten sich über ein Intervall, in dem das Verhältnis $\frac{b+x}{a-x}$ sich um den 500 fachen Betrag änderte. An diesen 18 Versuchen wurde nun zunächst die Ganssche Formel, das einfache Massenwirkungsgesetz, erprobt, das aber keine Konstante ergab, sondern eine Zahl, die von 15 auf 208 stieg. Dagegen lassen sich die Versuche sehr gut durch folgende Formel wiedergeben:

$$\left(\frac{x}{n-x}\right)^p \cdot \frac{b+x}{a-x} = K, \qquad (III)$$

wobei K und p Konstanten sind und $p > 1$.

Für die weiteren Versuche wurde Silberpermutit verwendet. Es wurden die quantitativen Beziehungen beim Austausch gegen HN_4 und gegen Kalium nach Gleichung (III) ermittelt. Über den Austausch eines zweiwertigen gegen ein einwertiges Kation gibt die Versuchsreihe Aufschluß, die mit Silberpermutit und Bariumnitrat ausgeführt wurde.

Prof. Dr. Otto Hönigschmid-Prag: Über das Thoriumblei.

Auf Grund der modernen Anschauungen über den Zerfall radioaktiver Elemente war zu erwarten, daß das ThE, das anscheinend nicht mehr aktive Endprodukt der Thoriumreihe, ein Isotop des Bleies sei. Sein Atomgewicht ließ sich theoretisch zu 208,1 berechnen, also um eine Einheit höher als das des gewöhnlichen Bleies. Allerdings war nicht zu erwarten, daß es gelingen würde, reines ThE aus irgendeinem Thoriummineral zu isolieren, da letztere stets Uran in wechselnden Mengen enthalten, und infolgedessen das Endprodukt des radioaktiven Zerfalls dieses Elements, das Bleiisotop RaG vom At.-Gew. 206, in untrennbarer Mischung mit dem ThE vorliegen müßte. Das aus alten primären Thormineralien isolierte Blei müßte demnach ein Atomgewicht besitzen, das je nach dem Mischungsverhältnis der beiden Isotope zwischen 206 und 208 liegt. Soddy isolierte aus Ceylon-Thorit, der neben 61,95 Proz. ThO_2 nur 1,9 Proz. U_3O_8 und 0,39 Proz. PbO enthält, das Blei und be-

1) Journ. f. Landw. 60, 111—150, 197—222, 1912; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914, S. 262—272.

2) Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1913, 699—712, 728—741; 1914, S. 273—279, 299—306.

stimmte sein spez. Gew. Unter der Annahme, daß die Atomvolumina der Isotope gleich seien, berechnete er aus der gefundenen Dichte das Atomgewicht dieses „Thoriumbleies" zu 207,74, wenn gewöhnliches Blei mit dem modernen Atomgewicht $Pb = 207{,}2$ in Rechnung gesetzt wird. Eine direkte Atomgewichtsbestimmung dieses „Thorbleies" durch Analyse des Chlorids erschien sehr wünschenswert, da bei der indirekten Bestimmung dieser Konstante aus der Dichte, kleine Fehler bei der Ermittlung der letzteren beträchtliche Differenzen bei der Berechnung des Atomgewichts zur Folge haben.

Vortr. hatte Gelegenheit eine direkte Atomgewichtsbestimmung mit Hilfe des Soddyschen Originalmaterials durch Analyse des destillierten Chlorids auszuführen. Es wurden in üblicher Weise nach den von Th. W. Richards und seiner Schule ausgearbeiteten Methoden die beiden Verhältnisse $PbCl_2 : 2\,Ag$ und $PbCl_2 : 2\,AgCl$ bestimmt und dabei als Mittel von acht Bestimmungen für das Atomgewicht des „Thoriumbleies" der Wert 207,77 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von + 0,014 ermittelt. Dieser Wert steht mit dem von Soddy erhaltenen in vollster Übereinstimmung. Es ist damit jedenfalls bewiesen, daß das Blei aus Thormineralien, falls diese uranarm sind, ein weit höheres Atomgewicht besitzt als das Plumbum commune. Aus den mittleren Lebensdauern von Thor und Uran läßt sich für das Blei aus Ceylon-Thorit auf Grund der von Soddy gegebenen Analyse desselben das Mischungsverhältnis der beiden vorhandenen Bleiisotope RaG und ThE berechnen und damit auch das erwartete Atomgewicht dieses „Thorbleies". Nach hinreichend langer Zeit sollte das Mengenverhältnis angenähert folgenden Werten entsprechen: 10 Proz. RaG und 90 Proz. ThE, woraus sich für dieses „Thorblei" der Wert 207,9 ergibt in Übereinstimmung mit der auf zwei verschiedenen Wegen experimentell ermittelten Zahl.

Dr. P. Günther-Berlin: Einige Studien zum elektromotorischen Verhalten des Bleies.

Man erhält bei der Messung elektromotorischer Kräfte die Potentiale des metallischen Bleies am besten in der Weise, daß man die Bleielektroden durch elektrolytisches Verbleien eines Platindrahtes aus sehr verdünnter Bleiazetatlösung mit sehr schwachen Strömen herstellt. Bei Anwendung derartiger Elektroden erhält man bei der Messung der Ketten

$$Pb \mid PbCl_{2\,\text{gesättigt}} \mid AgCl \mid Ag$$

und

$$Pb \mid PbCl_{2\,\text{gesättigt}} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

Potentiale, die mit Rechnungen Brönstedts[1]) in guter Übereinstimmung stehen, und aus denen sich die Bildungswärme des Bleichlorids zu 85400 Kal. bzw. 85380 Kal. ergibt (85570 Kal. nach Koref und Braune[2]) auf kalorimetrischem Wege).

Prof. Dr. Lothar Wöhler-Darmstadt: Zur Bestimmung des heterogenen Wasserdampfgleichgewichts.

(Nach Versuchen mit W. Prager.)

Zur Bestimmung des heterogenen Wasserdampfgleichgewichts, über Metallen z. B. und deren Oxydationsprodukten, benutzt man konstanten Wasserdampfdruck und stellt die Wasserstoffkonzentration durch den Endgesamtdruck fest. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgte bei den klassischen Versuchen von Deville über Eisen durch freiwillige Diffusion der Gase vom Wasser zum Metall, also sehr langsam. Preuner beschleunigte sie durch Schütteln, indem er den ganzen Apparat als Schaukel konstruierte.

Beschränkt man sich auf Wasserdampftensionen von Zimmertemperatur und darunter, so kann man in einfachster Apparatur ohne wesentliche Überwachung bei beliebiger Versuchsdauer und Temperatur des Metalls sich unabhängig machen von der freiwilligen Diffusion der Reaktionsgase und schon nach Minuten sicheres Gleichgewicht von beiden Seiten dadurch erreichen, daß man den Wasserstoff mit Hilfe fallenden Quecksilbers — ähnlich der Sprengel-Pumpe — durch das Wasser konstanter Temperatur hindurch über das Reaktionsmetall hinweg in dauerndem Kreislaufe bis zur Druckkonstanz treibt.

Die Apparatur wurde zunächst nur zur Bestimmung des Wasserdampfgleichgewichts über Eisen und Wolfram benutzt zwischen 700 und 1050°. Die gefundene Temperaturkurve der Konstanten für Eisen liegt ein wenig höher als die von Deville, bzw. Preuner, die von Wolfram liegt ganz in der Nähe und schneidet die des Eisens bei 840°.

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **56**, 665, 1906, und Zeitschr. f. Elektroch **19**, 754, 1913.
2) Zeitschr. f. Elektroch. **18**, 818, 1912.

(Eingegangen 12. Februar 1917.)

BESPRECHUNGEN.

W. Trabert, Meteorologie. (Sammlung Göschen Nr. 54.) 4. z. T. umgearb. Aufl. von Albert Defant. kl. 8°. 147 S. mit 46 Abb. u. Tafeln. Berlin u. Leipzig, G. J. Göschen. 1916. Geb. M. 1.—

Wenn ein naturwissenschaftlich Gebildeter sich schnell über Meteorologie unterrichten will — und das Bedürfnis hatte in den letzten Jahren mancher felddienstfähige Naturwissenschaftler —, so kann man ihm kein zweckmäßigeres Werk empfehlen als Traberts Meteorologie. Mit gutem pädagogischen Geschick werden die schwierigeren Kapitel dieser Wissenschaft, z. B. das über Strahlung, eingehender behandelt, während in den leichter verständlichen das Wichtige großzügig, knapp und in wohl durchdachter Auswahl herausgehoben wird. Leider ist W. Trabert seit längerer Zeit schwer leidend. Die vorliegende vierte Auflage wurde von A. Defant bearbeitet, der sich jedoch meistens darauf beschränken konnte, einige Ergebnisse neuester Forschung einzufügen. Man hat oft das Gefühl, daß er an manchen Stellen dabei noch etwas weiter hätte gehen können, doch war jedenfalls ein bestimmter Umfang einzuhalten. Es ist ja ohnedies erstaunlich, daß ein so inhaltreicher, wissenschaftlich gediegener Band für eine Mark verkauft werden kann, noch dazu gebunden.

Franz Linke.

Dem Andenken an Werner Siemens. Zur Jahrhundertfeier seines Geburtstages. „Die Naturwissenschaften". Vierter Jahrgang, Heft 50. 15. Dezember 1916. Berlin, Jul. Springer.

Ein umfangreiches Heft legen uns „Die Naturwissenschaften als Erinnerungsheft an Werner Siemens vor. In einer großen Reihe von Arbeiten werden uns die vielen Gebiete seiner Tätigkeit geschildert von Männern, deren Namen in der heutigen Physik und Technik an allererster Stelle stehen. Wie es sich bei dieser trefflich redigierten Zeitschrift von selbst versteht, werden wir über jedes einzelne dieser Gebiete nur von zuständigen Vertretern desselben unterrichtet. So wird uns, um nur ein Beispiel zu nennen, Siemens' Anteil an der Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von ihrem jetzigen Präsidenten eingehend geschildert. Wir sind gewohnt, in Siemens den Begründer der modernen Elektrotechnik zu sehen, und das mit Recht. Aber darüber vergessen wir allzu leicht, daß er durchaus nicht einseitig nur in ihr sich betätigte. Bei der Lektüre erkennen wir klar, wie seine Liebe allen Zweigen der Naturwissenschaften galt, wie erstaunlich vielseitig seine Forscherarbeit war und erfolgreich auf den verschiedensten Gebieten. Nicht nur, daß er die Dynamomaschine erfand und bahnbrechend wirkte für die Einführung des Telegraphen in Preußen, er studierte und baute Wärmekraftmaschinen, er stellte Untersuchungen über die Strahlung an, er vervollkommnete das Verfahren zur Herstellung von Schießbaumwolle, ja er leitete sogar als Offizier im dänischen Kriege die Verteidigung des Kieler Hafens und erfand zu diesem Zwecke — wofür wir ja heute besonderes Verständnis haben — Unterseeminen mit elektrischer Fernzündung. Wir erkennen auch, wie die Früchte seiner Arbeit nicht nur seinem Vaterlande zugute kamen, sondern — heute muß man wohl sagen leider — auch den Nachbarvölkern; und wenn England durch sein Kabelsystem heute den Telegraphendienst der ganzen Erde fast ausschließlich beherrscht, so dankt es dies mit in allererster Linie der Tätigkeit von Werner Siemens.

Die Gesamtheit der Arbeiten im vorliegenden Hefte, dem die Reproduktion einer großen Photographie beigegeben ist, gibt uns ein lebenswarmes Bild des ganzen Mannes, eines im besten Sinne des Wortes, im Sinne Fichtes, deutschen Mannes, der eine Sache tut um ihrer selbst willen. V. Pieck.

M. Grünberg, Verluste im Dielektrikum technischer Kondensatoren. 8°. 42 S. m. 23 Textfiguren. Berlin, J. Springer. 1916. M. 1.60.

Der Verf. untersucht die Energieverluste bei einigen in der Technik häufiger verwendeten Arten von Hochspannungskondensatoren (mit Glas, Hartpapier oder Glimmer als Dielektrikum), und zwar bei hohen Spannungen (4 bis 20 KV) und niedrigen Frequenzen (25 bis 60 sec^{-1}) besonders in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur (bis zu etwa 90° C hinauf). Die Versuchsanordnung zur Messung des Leistungsfaktors mittels eines sorgfältig justierten Quadrantelektrometers wird ausführlich beschrieben. Die in zahlreichen Tabellen wiedergegebenen und durch Textfiguren veranschaulichten Ergebnisse sind in kurzer Zusammenfassung: Bei allen Kondensatorformen wächst der Verlust etwas schneller als das Quadrat der Spannung; er ist bei Zimmertemperatur der Frequenz angenähert proportional und steigt mit der Temperatur rasch an. Dem Absolutbetrage nach sind die Verluste bei Glas stark wechselnd je nach der Sorte, bei Glimmer geringer als bei den besten Glassorten. Hartpapier hat bei Zimmertemperatur noch kleinere Verluste, doch steigen sie hier mit der Temperatur besonders stark an (bis auf das Zehnfache bei 60° C). Schweidler.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Frankfurt a. M. Dr. Walter Fraenkel für physikalische Chemie, an der Universität Heidelberg Dr. Ernst Schrader für Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor an der Universität Klausenburg Dr. Karl Tangl zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Budapest, der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Percy Waentig zum a.o. Professor der Chemie daselbst.

Berufen: Der Geh. Baurat Dr.-Ing. Oskar v. Miller zum Mitglied des Kuratoriums der Phys.-Techn. Reichsanstalt.

Gestorben: Der Privatdozent für Gewerbehygiene an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Professor Dr. Josef Rambousek.

Für die Schriftleitung verantwortlich Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.